ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
L. EBERT G. F. HÜTTIG F. WESSELY

SCHRIFTLEITUNG
F. GALINOVSKY

84. BAND, 4. HEFT
MIT 38 TEXTABBILDUNGEN
(AUSGEGEBEN AM 15. AUGUST 1953)

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY
Serial Records
2550 The Mall
Honolulu, Hawaii 96822

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1953

Mh. Chem.

Die Österreichische Akademie der Wissenschaften
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse
Sitzungstage:
8. u. 22. X., 5. u. 19. XI., 3. u. 17. XII. 1953

Monatshefte für Chemie

1. Die Zeitschrift erscheint in einzelnen Heften, am 15. II., 15. IV., 15. VI., 15. VIII., 15. X. und 15. XII.; die während eines Jahres erschienenen Hefte bilden einen Band. Der Preis eines Heftes richtet sich nach Umfang und Herstellungskosten.

2. Als Beiträge kommen nur Originalarbeiten bis zu höchstens 20 Druckseiten in Betracht. Jeder Arbeit soll eine kurze Inhaltsangabe (bis zu 15 Zeilen) vorangestellt sein. Das Institut, aus dem die Arbeit stammt, oder die Adresse des Verfassers muß genannt sein. Polemische Arbeiten werden nur aufgenommen, insoweit sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten.

3. Der Text soll so kurz als nur möglich gefaßt sein; Abbildungen, Tabellen sind auf das Äußerste zu beschränken, chemische und mathematische Formeln sind möglichst raum- und zeilensparend zu gestalten. Den Titel bitten wir von vornherein in der in den Mh. üblichen Form zu schreiben, Zitate nach dem Muster: Mh. Chem. **80**, 233 (1949). Zweckmäßige Verwendung von Kleindruck, besonders für experimentelle Teile, gute Textierung von Abbildungen und Tabellen hilft Raum sparen.

4. Alle Manuskripte sind an den Schriftleiter Prof. Dr. *F. Galinovsky*, Wien IX, Währingerstraße 38 (A 11-5-14 und A 11-5-15) zu senden, der den Tag des Posteinganges bestätigt; dagegen sind alle geschäftlichen Mitteilungen an den Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5, Tel. U 26-5-60 Serie, Telegrammadresse: Springerbuch Wien, zu richten.

Die Herausgeber prüfen die Manuskripte und entscheiden über die Aufnahme. Die Drucklegung erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufs, insoweit die Korrekturen pünktlich erledigt werden (s. Ziff. 7).

5. Kurze Mitteilungen (bis zu 4 Druckseiten), die als solche zu bezeichnen sind, werden, sofern ihr Inhalt ein besonders rasches Erscheinen rechtfertigt, außerhalb der normalen Reihenfolge in das jeweils nächste Heft aufgenommen. Für Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziff. 4.

6. Grundsätzlich werden nur Arbeiten aufgenommen, die nirgends vorher, weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind; der Autor verpflichtet sich, eine in den Mh. Chem. gedruckte Arbeit auch nachträglich nicht anderswo zu veröffentlichen. Mit der Annahme des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag über. Es ist ferner nur mit ausdrücklicher Genehmigung des Verlages gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von Heften der Zeitschrift, einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus, z. B. Abbildungen oder Tabellen, herzustellen.

7. Die Verfasser erhalten die Umzeichnungen der Abbildungen und eine Fahnenkorrektur. Die Umzeichnungen sind beschleunigt zu korrigieren; die Fahnenkorrektur ist mit den eingeklebten Ätzabzügen der Abbildungen und dem Manuskript an den Verlag zurückzusenden. Unpünktlichkeit einzelner Autoren in der Erledigung von Korrekturen darf die regelmäßige Ausgabe der Hefte nicht stören: verspätet einlaufende Korrekturen können daher die Einreihung der Arbeit in das nächste Heft zur Folge haben. Korrekturen, die von nachträglichen Änderungen des Manuskripttextes herrühren und 10% der Satzkosten überschreiten, werden dem Autor in Rechnung gestellt. Revisionen werden grundsätzlich nicht geliefert.

8. Die Verfasser erhalten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Bis zur Gesamtzahl von 125 werden Sonderdrucke nur dann geliefert, wenn sie beim Verlag bei der Rücksendung der Fahnen bestellt wurden; die Kosten hiefür sind dort im eigenen Interesse vorher zu erfragen.

9. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren durch möglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten beitragen.

Die Herausgeber und die Schriftleitung behalten sich ausschließlich das Recht vor, die von ihnen für nötig erachteten Kürzungen und Änderungen in den Texten vorzunehmen, sowie gegebenenfalls die Zusammenfassung mehrerer kürzerer Mitteilungen verwandten Inhalts zur Ersparung von Raum vorzuschlagen.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

Inhaltsverzeichnis

84. Band / 4. Heft

Physikalische, anorganische und analytische Chemie.

Seite

Abel, E. Zum Mechanismus der Reaktion zwischen Hydrazin und Permanganat 754

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Über die Einwirkung metallorganischer Verbindungen auf Chinole. III.

Von

F. Wessely, L. Holzer und H. Vilcsek.

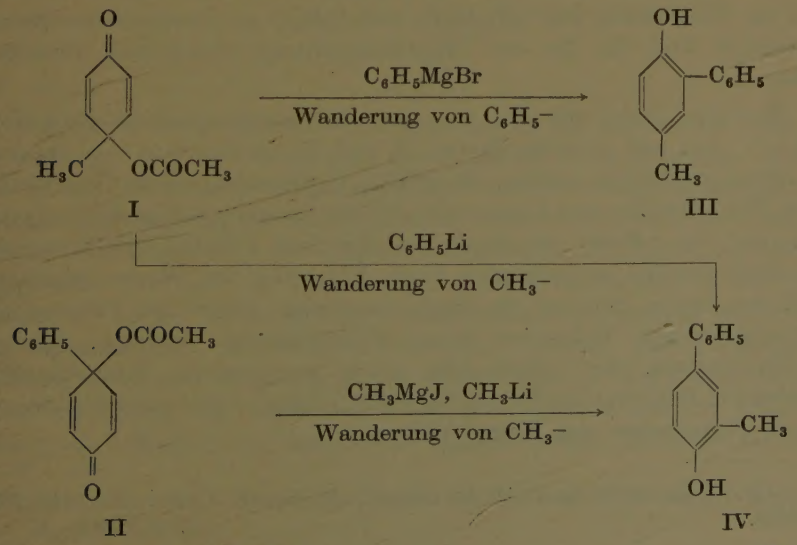
Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 3 Abbildungen.

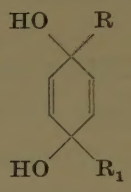
(Eingelangt am 27. April 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juni 1953.)

Bei der Einwirkung von magnesium- und lithiumorganischen Verbindungen auf p-Chinolacetate werden Phenole erhalten, deren Entstehung durch eine primäre 1,2-Addition und darauffolgende Umlagerungsreaktion erklärt werden kann. Da die Richtung, in der diese erfolgen, gegenwärtig nicht im voraus angegeben werden kann, erleidet die Verwendung von p-Chinolacetaten zur Synthese von Phenolen, die in ihrer Konstitution gesichert sind, eine starke Einschränkung.

In der I. Mitteilung über diesen Gegenstand haben wir die Einwirkung von C_6H_5Li und C_6H_5MgBr auf 4-Methyl-p-chinolacetat I und von



CH_3MgJ auf 4-Phenyl-p-chinolacetat II beschrieben. Es wurden als Reaktionsprodukte 5-Methyl-2-oxydiphenyl III und 3-Methyl-4-oxydiphenyl IV erhalten. Die Entstehung von III und IV haben wir durch eine primäre 1,2-Addition der metallorganischen Verbindung an die Carbonylgruppe erklärt. Wir nahmen als Zwischenprodukt ein instabiles Diol V an, das unter Wasserabspaltung und unter Wanderung eines Restes R oder R_1 in den energiearmen aromatischen Zustand übergeht. Wir schrieben damals: „von Interesse ist die Tatsache, daß aus I, je nachdem ob C_6H_5MgBr oder C_6H_5Li zur Anwendung kommt, verschiedene



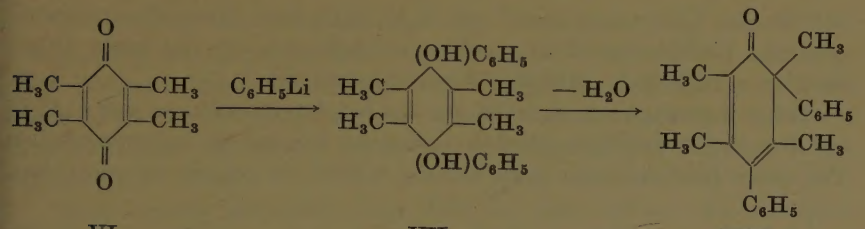
V

$R = CH_3$; $R_1 = C_6H_5$

Phenole entstehen". Das Diol V sollte ja immer die gleiche Konstitution haben und es war nicht einzusehen, warum einmal der Phenylrest, das andere Mal aber der Methylrest wandern sollte. Wir vermuteten damals, daß die experimentellen Tatsachen auf eine Verschiedenheit im Reaktionsmechanismus in einer früheren Phase des Geschehens hindeuteten und möglicherweise damit zusammenhängen könnten, daß das Diol V in zwei cis-trans-isomeren, optisch-inaktiven Formen existieren kann, die z. B. bei der Einwirkung von C_6H_5MgBr und C_6H_5Li in verschiedener Menge entstehen und für die die Wasserabspaltung verschieden verlaufen könnte.

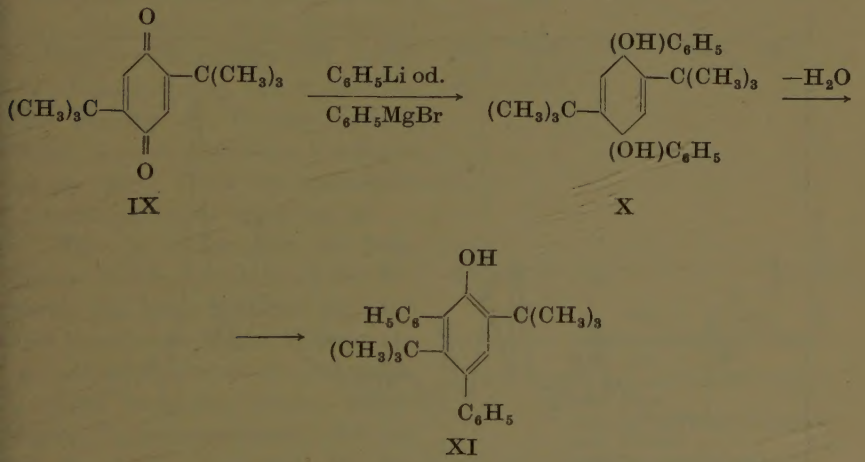
Ähnliche Diole, wie das von uns als Zwischenprodukt vermutete Diol V, nur mit gleichen Resten R und R_1, sind schon von anderen Autoren beschrieben worden. So erhält z. B. *Crawford*[1] bei der Einwirkung von Phenyllithium auf Durochinon VI ein Gemisch aus gleichen Teilen cis- und trans-Form des durch Addition von 2 Molen C_6H_5Li an die Carbonylgruppen entstehenden Diols VII. Bei der Wasserabspaltung aus den beiden Formen des Diols kann aber wegen des Fehlens von kerngebundenen H-Atomen keine Phenolbildung eintreten, sondern beide Formen, die voneinander stark verschiedene Schmelzpunkte zeigen (cis-Form 141° und trans-Form 230°), liefern dabei unter Wanderung eines Phenylrestes das Keton VIII:

[1] *H. M. Crawford* und *M. McDonald*, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 2681 (1949).



VI VII VIII

Hingegen reagiert 2,5-Di-t-butyl-1,4-benzochinon IX sowohl mit C_6H_5MgBr als auch mit C_6H_5Li unter Bildung nur einer Form des gleichen Diols X[2], das sehr leicht Wasser abspaltet und, da die konstitutionellen Voraussetzungen hierfür gegeben sind, in das 2,5-Di-t-butyl-4,6-diphenyl-phenol XI übergeht.



IX X XI

Wir waren also zunächst bemüht, Beweise für die Bildung des Diols V zu erbringen und die Umlagerung dieses Stoffes zu untersuchen. Nach den in der I. Mitteilung enthaltenen experimentellen Ergebnissen schien es wahrscheinlich, daß mit einer Isolierung dieses Stoffes noch am ehesten bei der Umsetzung von I mit C_6H_5Li zu rechnen sei. Wir hatten seinerzeit festgestellt, daß nach der Zersetzung der Reaktionslösung mit NH_4Cl-Lösung ein schwer ätherlösliches, neutrales Reaktionsprodukt entstand, das eigentümliche „Alterungserscheinungen" zeigte. Die Löslichkeit in Äther nahm nach längerem Stehen immer mehr zu und sowohl durch Alkalibehandlung als auch durch häufiges Umkristallisieren konnte daraus nur 3-Methyl-4-oxydiphenyl IV isoliert werden. Hingegen fanden

[2] *H. M. Crawford, M. Lumpkin* und *M. McDonald*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 4087 (1952).

wir bei der Umsetzung von I mit C_6H_5MgBr kein ätherschwerlösliches neutrales Reaktionsprodukt, sondern wir isolierten nur das leicht ätherlösliche, alkalilösliche 5-Methyl-2-oxydiphenyl III.

Bei den neuen Versuchen lieferte das bei der Einwirkung von C_6H_5Li auf I in Äther gebildete Reaktionsprodukt bei der im experimentellen Teil näher beschriebenen Aufarbeitung wieder ein schwer ätherlösliches,

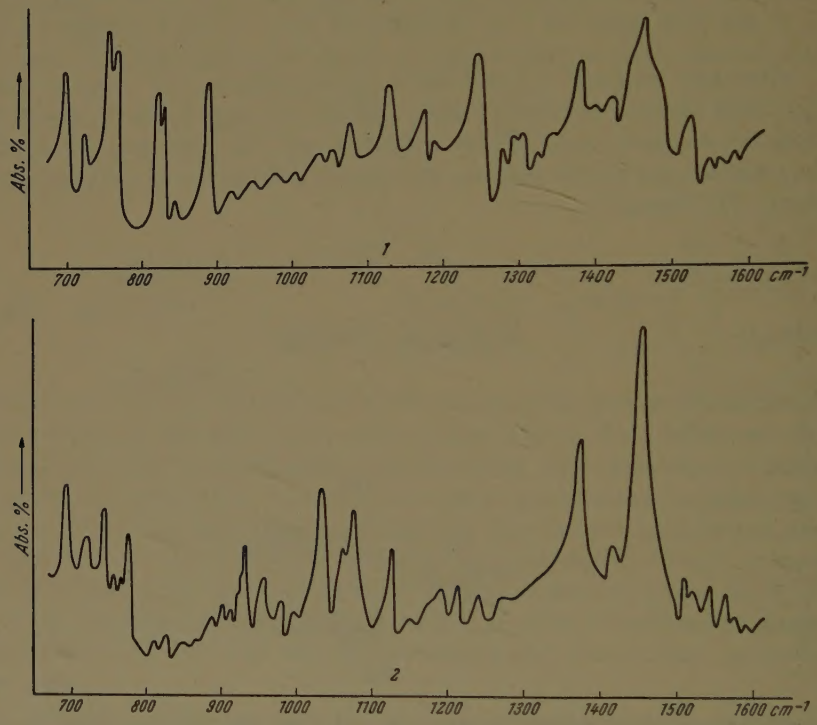


Abb. 1.

1 ..... UR-Spektrum von 3-Methyl-4-oxydiphenyl IV.
2 ..... UR-Spektrum eines frisch dargestellten, schwer ätherlöslichen Produkts V.

neutrales, unscharf zwischen 80 und 110° schmelzendes Reaktionsprodukt, das wir in ganz frischem Zustand analysierten. Die Werte stimmen auf die erwartete Formel eines Diols V $C_{13}H_{14}O_2$. Die *Zerewitinoff*-Bestimmung ergab 2 aktive H-Atome. Das UR-Spektrum (Abb. 1) von IV zeigt bei 825 cm^{-1} eine Bande, die sich der unsymmetrischen dreifachen Substitution dieses aromatischen Körpers zuordnen läßt. Diese Bande fehlt im UR-Spektrum des Diols V. Eine weitergehende Zuordnung der Banden im Diolspektrum ließ sich mangels geeigneter Modellsubstanzen nicht durchführen. Das UR-Spektrum kann also eine Diolstruktur nicht beweisen.

Beim Liegen der Substanz tritt eine Veränderung ein. Der C-Wert steigt stark an, ohne aber jenen der Phenole III oder IV zu erreichen. Der Wasserstoffwert ändert sich nur wenig. Parallel dazu nimmt die Löslichkeit des Präparats in Äther zu und das UV-Spektrum geht, wie aus Abb. 2 zu entnehmen ist, immer mehr in das des 3-Methyl-4-oxydiphenyls IV über.

Nach diesen Befunden liegt also in dem schwer ätherlöslichen Reaktionsprodukt tatsächlich das Diol V vor. Ob es sich in diesem aber um ein sterisch einheitliches Produkt handelt, können wir nicht angeben. Der unscharfe Schmelzpunkt kann jedenfalls nicht als Beweis für das Vorliegen zweier verschiedener Formen gewertet werden, denn schon beim Erwärmen auf die Schmelztemperatur findet Wasserabspaltung unter Bildung der Phenole der Formel $C_{13}H_{12}O$ statt, so daß auch beim Vorliegen eines reinen Diols ein unscharfer Schmelzpunkt zu erwarten ist.

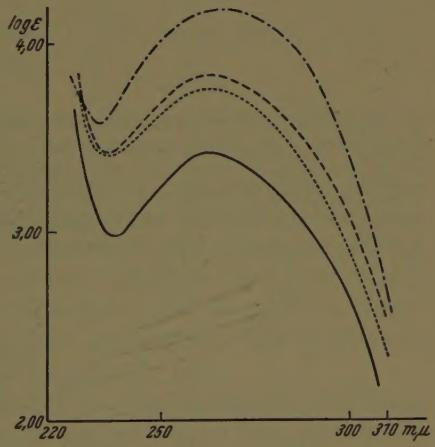


Abb. 2.

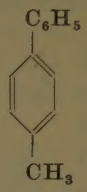
———— Ätherschwerlösliches Präparat, 2 Std. alt.
..... Ätherschwerlösliches Präparat, nach 1 Tag.
– – – – – Ätherschwerlösliches Präparat, nach 2 Tagen.
—·—·—·— 3-Methyl-4-oxydiphenyl IV.

Für die *Diolstruktur* des fraglichen Stoffes spricht auch der Befund, daß beim Erhitzen auf 110° die berechnete Menge Wasser abgespalten wird und ein Substanzgemisch entsteht, dessen analytische Zusammensetzung auf die Formel $C_{13}H_{12}O$ stimmt. Bei der papierchromatographischen Untersuchung findet man, daß das Wasserabspaltungsprodukt zum Hauptteil aus IV besteht, dem kleine Mengen von III beigemischt sind.

Eine Umwandlung des Diols läßt sich auch mit trockenem HCl-Gas in absolutem Äther erreichen. Auffälligerweise fanden wir als Reaktionsprodukt nur IV. Auch bei der papierchromatographischen Untersuchung konnten wir kein Anzeichen für das Vorliegen von III finden.

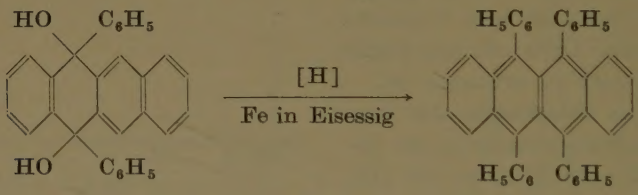
Ein weiterer Beweis für die Diolstruktur ergibt sich auch aus den Ergebnissen der katalytischen Hydrierung von V. Es wurde ein frisch dargestelltes Diolpräparat verwendet und in Äthanol mit 10%igem Pd-Norit-Katalysator in 4 Stdn. eine Wasserstoffaufnahme von 1,5 Mol beobachtet. Als Reaktionsprodukte fanden wir wieder 20% des Ausgangsmaterials an IV, das seine Entstehung wohl einer Umlagerung verdankt, an der der katalytisch erregte Wasserstoff nicht beteiligt ist. In einer

56%igen Ausbeute, bezogen auf das Ausgangsmaterial, fanden wir einen Kohlenwasserstoff der Formel $C_{13}H_{12}$ vom Schmp. 46 bis 47,5°, der sich als 4-Methyl-diphenyl XII erwies. Die Bildung dieses Stoffes steht mit der Konstitution des Diols im Einklang.

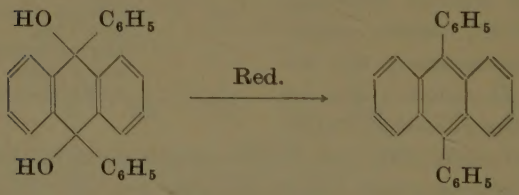


XII

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß auch bei der Reduktion des Dihydroxyrubrens[3], das ja ebenfalls eine ähnliche Diolstruktur enthält und bei der Reduktion des aus dem Anthrachinon mit Phenyllithium entstehenden Diols[4], jeweils unter Austritt der beiden OH-Gruppen als Wasser, die zugehörigen Kohlenwasserstoffe Rubren bzw. 9,10-Diphenyl-anthracen entstehen.



Rubren



9,10-Diphenylanthracen

Wir haben ferner die *Umsetzung von II mit CH_3Li* untersucht, weil wir hofften, auf diesem Weg ebenfalls das Diol V zu erhalten. Wir fanden aber neben unverändertem Ausgangsmaterial als Reaktionsprodukt nur Phenol IV. Eine ätherschwerlösliche Substanz, die dem Diol V entsprochen hätte, konnte nicht festgestellt werden.

Außerdem wurde nochmals die *Umsetzung von I mit C_6H_5MgBr* nachgearbeitet. Wir fanden so wie früher kein ätherschwerlösliches

[3] *C. F. H. Allen* und *L. Gilman*, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 937 (1936).
[4] *A. Willemart*, Bull. soc. chim. France [5] **9**, 83 (1942).

Reaktionsprodukt. Die Aufarbeitung der entstandenen Phenole zeigte auch bei der papierchromatographischen Untersuchung nur das Vorliegen von III.

Die folgende Tabelle faßt die experimentellen Ergebnisse nochmals zusammen:

Chinolacetat	Metallorganische Verbindung	Zwischenprodukt	Phenolische Reaktionsprodukte
I	C_6H_5MgBr	—	III
	C_6H_5Li	Diol V	IV, wenig III
II	CH_3MgJ	—	IV
	CH_3Li	—	IV

Ein Diol der Konstitution V, dessen Konfiguration aber unbekannt ist, läßt sich nur aus dem Chinolacetat I mit C_6H_5Li darstellen. Dieses Diol liefert bei der Wasserabspaltung unter den verschiedenen Bedingungen entweder nur das Phenol IV (Wanderung von CH_3) oder neben diesem in sehr kleiner Menge auch das Phenol III (Wanderung von C_6H_5). Obwohl formal aus dem Chinolacetat I mit C_6H_5MgBr oder dem Chinolacetat II mit CH_3MgJ oder CH_3Li ebenfalls das Diol V entstehen sollte, ist dieses in den genannten Fällen nicht zu isolieren. Als Reaktionsprodukte treten direkt die Phenole III oder IV auf.

Es ist uns gegenwärtig unmöglich, eine befriedigende Erklärung der mitgeteilten experimentellen Ergebnisse zu geben. Die Möglichkeit, p-Chinolacetate zur Synthese von Phenolen zu verwenden, erleidet durch die beobachteten Umlagerungsreaktionen eine starke Einschränkung. Es muß in jedem Falle der Konstitutionsbeweis für die gebildeten Phenole erbracht werden, da Gesetzmäßigkeiten über die Art der bei der Phenolbildung eintretenden Umlagerungen noch nicht erkennbar sind.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Phenyllithium auf 4-Methyl-p-chinolacetat (I).

Die Darstellung des Phenyllithiums erfolgte wie früher[5] beschrieben. Auch die Umsetzung des Phenyllithiums mit dem Chinolacetat, die Zersetzung des Reaktionsgemisches und die Abtrennung der Neutralteile von der sauren Fraktion geschieht in der gleichen Weise. In der sauren Fraktion fanden wir bei einer genaueren Untersuchung neben dem schon nachgewiesenen Phenol durch Papierchromatographie auch noch die beiden isomeren Phenole III und IV der Formel $C_{13}H_{12}O$.

Aus der Neutralfraktion scheidet sich beim Abdampfen des Äthers ein schwer ätherlöslicher Niederschlag ab, der schon auf S. 1269 der früheren Arbeit beschrieben worden ist. Diese schön kristallisierte, weiße Substanz wird abfiltriert und mehrmals mit kaltem Äther gewaschen, sie schmilzt

[5] *F. Wessely, L. Holzer* und *H. Vilcsek*, Mh. Chem. **83**, 1253 (1952).

zwischen 80 und 110°. Beim Liegen verschiedener solcher Präparate ändert sich die Löslichkeit in Äther nicht immer in gleicher Weise. Unreinere Präparate wurden offensichtlich nach kürzerer Zeit leichter in Äther löslich als reinere. Da aber auf jeden Fall mit einer Veränderung dieses schwer ätherlöslichen Produktes beim Lagern zu rechnen war, haben wir für seine Charakterisierung, die wir im folgenden näher beschreiben wollen, stets frisch hergestellte Präparate herangezogen.

Die folgenden Analysen von verschiedenen alten Präparaten zeigen deutlich die beim Lagern eintretende Veränderung der Substanz:

$C_{13}H_{14}O_2$. Ber. C 77,20, H 6,97 (Diol V).
$C_{13}H_{12}O$. Ber. C 84,74, H 6,57 (Phenole III und IV).

Lagerzeit	Gef. C	Gef. H
45 Min.	77,11	7,00*
5 Stdn. ...	78,17	7,14
36 „ ...	80,51	7,06*
3 Wochen .	81,85	6,84
4 Monate ..	81,93	6,59*

Die mit * bezeichneten Präparate wurden vor der Analyse über P_2O_5 im Vak., die übrigen nicht eigens getrocknet.

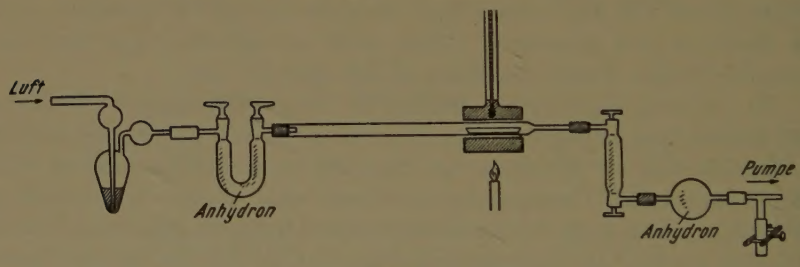


Abb. 3.

Von einem frisch hergestellten Präparat wurde ein kleiner Teil etwa einen Tag lang bei — 80° aufbewahrt und von ihm eine Bestimmung der aktiven H-Atome durchgeführt:

$C_{13}H_{14}O_2$. Ber. 2 aktive H-Atome.
Gef. 2 aktive H-Atome.

Wasserabspaltung: In der in Abb. 3 wiedergegebenen Apparatur wurden in gleichmäßigem, getrocknetem Luftstrom 0,1603 g eines ganz frisch dargestellten Präparats der schwer ätherlöslichen Substanz in einem Xylolbad 2 Stdn. lang auf 110° erhitzt und das abgespaltene Wasser in einem mit Anhydron gefüllten Röhrchen aufgefangen.

$C_{13}H_{14}O_2$. Ber. 8,92% H_2O (1 Mol). Gef. 9,67% H_2O.

Das nach der Wasserabspaltung zurückbleibende Produkt zeigte einen Schmp. von 80 bis 110° und seine Analyse lieferte folgende Werte:

$C_{13}H_{12}O$. Ber. C 84,74, H 6,57.
Gef. C 84,94, 84,68, H 6,43, 6,52.

Von dem gleichen Wasserabspaltungsprodukt wurde ein Papierchromatogramm aufgenommen. Mit Benzin als beweglicher Phase wurden nach dem Trocknen, Besprühen mit diazotierter Sulfanilsäure und Räuchern mit NH_3 2 Flecken festgestellt, deren R_F-Werte in einem Vergleichschromatogramm mit denen der Phenole III und IV übereinstimmten. Aus der Größe der Flecken ergab sich eindeutig, daß IV weitaus überwiegt.

Umlagerung bei der Behandlung mit HCl-Gas in absol. Äther: In eine Suspension von 0,167 g eines frisch dargestellten Diolpräparats V in 20 ml absol. Äther wurde bei Zimmertemp. trockenes HCl-Gas eingeleitet. Das Produkt geht rasch in Lösung. Das Einleiten wurde noch 2 Stdn. lang fortgesetzt, sodann der gelöste Chlorwasserstoff durch Ausschütteln mit $NaHCO_3$-Lösung entfernt und der Rückstand der Ätherlösung (0,152 g), der beim Animpfen mit 3-Methyl-4-oxydiphenyl (IV) sofort kristallisierte, durch Destillation bei 0,01 Torr und 130 bis 140° Badtemp. gereinigt. Erhalten 0,148 g, Schmp. 113°, Mischschmp. mit IV gab keine Depression. Papierchromatographie des nicht destillierten Rohproduktes eines anderen Versuches ergab die Abwesenheit des isomeren Phenols III (5-Methyl-2-oxydiphenyl).

Hydrierung: 0,5382 g frisch dargestellter Substanz V wurden in 50 ml Äthanol gelöst und mit 10%igem Pd-Norit-Katalysator hydriert. Es wurde eine H_2-Aufnahme von 1,5 Mol in 4 Stdn. beobachtet. Nach dem Abdampfen des Alkohols wurde der Rückstand bei 0,05 Torr destilliert. 1. Fraktion bei 50 bis 60° (0,3 g), 2. Fraktion bei 110 bis 120° (0,1 g).

Die 1. Fraktion wurde aus Methanol umgelöst und ergab farblose Kristalle vom Schmp. 46 bis 47,5°.

$C_{13}H_{12}$. Ber. C 92,81, H 7,19.
Gef. C 92,76, 92,65, H 7,32, 7,36.

Mit einem nach *M. C. Gomberg* und *J. C. Pernert*[6] dargestellten 4-Methyldiphenyl wurde keine Schmelzpunktsdepression beobachtet.

Die zweite Fraktion erwies sich nach Schmelz- und Mischschmelzpunkt als 3-Methyl-4-oxydiphenyl (IV). Dieses Ergebnis wurde durch die papierchromatographische Untersuchung bestätigt; isomeres Phenol III wurde nicht gefunden.

Untersuchung gealterter Diolpräparate V.

Ein schwer ätherlösliches Rohprodukt V, das 6 Wochen bei Zimmertemp. aufbewahrt worden war, wurde auf eine doppelwandige Nutsche gebracht, die mit Trichloräthylendampf auf 90° erhitzt wurde. Es trat teilweise Verflüssigung ein. Die Schmelze A wurde abgesaugt und vom Rückstand B auf der Nutsche getrennt untersucht.

B erwies sich nach seinem Schmp. von 92 bis 110° in der Hauptsache als 3-Methyl-4-oxydiphenyl IV. Die Schmelze A wurde mit Äther in einen leichter löslichen Anteil A_1 und einen schwerlöslichen Anteil A_2 getrennt. A_2 zeigte einen unscharfen Schmp. von 86 bis 105°. Die Analysen ergaben:

Gef. A C 83,22, H 6,48. Ber. für III und IV C 84,74, H 6,57.
A_2 C 79,42, H 6,74. für V C 77,20, H 6,97.

A_2 stellt also zum Großteil noch unverändertes Diol V dar.

---

[6] J. Amer. Chem. Soc. 48, 1375 (1926).

A_2 wurde ferner, so wie weiter oben beschrieben, in absol. Äther mit HCl-Gas behandelt und das rohe Reaktionsprodukt papierchromatographisch untersucht. Es ließ sich nur 3-Methyl-4-oxydiphenyl IV nachweisen.

0,2 g eines Diols V, das 5 Tage lang aufbewahrt worden war, wurde in 40 ml Äther gelöst und 3mal mit je 20 ml 10%iger NaOH ausgeschüttelt, die nach der Vereinigung angesäuert und ausgeäthert wurden: Phenolgemisch A. Die nach dem Ausschütteln verbliebene Ätherlösung wurde nochmals in der gleichen Weise mit 10%iger NaOH behandelt und lieferte das Phenolgemisch B und den im Äther gelöst bleibenden Rückstand C. Die ätherischen Lösungen von A, B und C wurden getrocknet und der Äther abdestilliert. Aus C ließen sich dabei noch einige schwer ätherlösliche Kristalle D abtrennen. Diese Kristalle D wurden 2 Stdn. lang auf 110° erhitzt, das dabei erhaltene Produkt D_1 in wenig Äthanol gelöst und chromatographiert. Ebenso wurden alkohol. Lösungen von A, B und C chromatographiert, wobei sich folgendes Bild ergab:

	Phenol IV	Phenol III
A	Hauptmenge	nachweisbar
B	„	nichts
C	„	„
D_1	„	deutlich nachweisbar

Einwirkung von Methyllithium auf 4-Phenyl-p-chinolacetat II.

Die Darstellung des Methyllithiums wurde wie folgt durchgeführt:

Zu 0,175 g fein geschnitzeltem Lithium und 50 ml absol. Äther, die sich in einem mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Gaseinleitung versehenen Rundkolben befanden, wurde unter Stickstoff eine Lösung von 1,61 g CH_3J in 50 ml absol. Äther zugetropft. Bei Raumtemp. trat keine Reaktion ein und es wurde daher die ganze Menge Methyljodid zugesetzt und der Kolben mittels eines kleinen Wasserbades erwärmt. Es setzte langsame und gleichmäßige Reaktion ein. Nach 2stünd. Kochen unter Rückfluß war keine weitere Reaktion mehr zu erkennen; die Lösung wurde rasch über Glaswolle vom nicht umgesetzten Li abfiltriert und bis zur weiteren Verwendung in einem mit Schliffstopfen verschlossenen Kölbchen aufbewahrt. Bei einer Ausbeute von 80%[7] enthält die so hergestellte Lösung 0,2 g Methyllithium.

Zu einer Lösung von 0,5 g 4-Phenyl-p-chinolacetat in 50 ml absol. Äther, die sich in einem mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Gaseinleitung versehenen Rundkolben befand, wurde die wie oben beschrieben hergestellte Lösung von 0,2 g Methyllithium unter langsamem Durchleiten von Stickstoff bei Raumtemp. zutropfen gelassen (Molverhältnis 1 : 5). Man beobachtet zunächst das Auftreten einer schwachen Gelbfärbung und die Bildung eines ebenso gefärbten Niederschlages. Die Färbung änderte sich mit fortschreitendem Zusatz von Methyllithium über gelbgrün zu einem intensiven Grün; der Niederschlag löste sich im Überschuß der Methyllithiumlösung nicht auf. Nach Zusatz der ganzen Methyllithiumlösung wurde mit konz. Ammonchloridlösung zersetzt, die ätherische Schicht abgetrennt, die wäßr. Phase nochmals mit wenig Äther ausgeschüttelt und verworfen; die beiden Ätherlösungen wurden vereinigt.

[7] Vgl. *F. Runge*, Organometallverbindungen, S. 124, Stuttgart 1944.

Zur Gewinnung der „sauren Anteile" wurde die ätherische Lösung der Reaktionsprodukte 3mal mit je 100 ml 1 n NaOH ausgeschüttelt. Beim Ansäuern der alkalischen Extrakte schied sich zunächst ein Öl ab, das aber beim Stehen bald kristallisierte. Die Kristalle wurden abfiltriert, mit Wasser gewaschen und zeigten nach dem Trocknen einen Schmp. von 103 bis 110°. Bei der weiteren Reinigung durch Umkristallisation aus Äther-Petroläther wurden 0,1 g einer Substanz vom Schmp. 109 bis 113° erhalten, die mit einer Probe von 3-Methyl-4-oxydiphenyl IV keine Depression des Schmp. ergab.

Die nach der Abtrennung der sauren Anteile verbleibende Ätherlösung der „Neutralteile" wurde mit wenig Wasser ausgewaschen und getrocknet. Aus der durch Abdampfen des Äthers stark eingeengten Lösung kristallisierte unverändertes 4-Phenyl-p-chinolacetat aus. Die Mutterlaugen enthielten weitere 0,2 g des sehr schwach sauren 3-Methyl-4-oxydiphenyl IV.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. *G. Kainz* im Mikrolaboratorium des II. Chemischen Institutes ausgeführt.

Bei der Herstellung des Ausgangsmaterials war Herr *W. Silhan* beteiligt.

Das Verhalten des Chloritions an der Hg-Tropfkathode.

I. Mitteilung: 1 n NaOH als Grundelektrolyt.

Von

N. Konopik und E. Berger.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 30. April 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Mai 1953.)

Über die Reduzierbarkeit alkalischer Natriumchloritlösungen an der Hg-Tropfkathode wurde bereits kurz berichtet[1]. Im folgenden werden diese Ergebnisse näher ausgeführt und ergänzt. Auf Grund der erhaltenen Befunde wird eine Deutung des Reduktionsmechanismus versucht.

Experimentelles.

Verwendete Präparate: Außer den bereits angeführten[1] wurden zwei weitere $NaClO_2$-Präparate verschiedener Herkunft[2] untersucht, die alle in 1 n NaOH bei etwa — 1,0 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode (K. E.) entsprechend ihrem Chloritgehalt eine mehr oder weniger hohe Stufe zeigten. Der Chloritgehalt der Präparate wurde durch jodometrische Titration ermittelt[3]. Alle Präparate waren frei von Hypochlorit und Chlorat. Für die meisten Aufnahmen wurde Degussa-Präparat I verwendet.

Die *Haltbarkeit der Chloritlösungen* wurde teils polarographisch, teils analytisch geprüft. Der Gehalt einer etwa 3 mmol Chloritlösung in 1 n NaOH verändert sich innerhalb von 3 Tagen praktisch nicht. Auch über Quecksilber behält eine unter O_2-Ausschluß aufbewahrte 0,02 m Chloritlösung in 1 n NaOH etwa über 10 Stdn. ihren Wirkungswert; dagegen findet merkliche Zersetzung in Anwesenheit von O_2 statt. Die untersuchten Lösungen wurden stets frisch hergestellt und bei den meisten Aufnahmen durch Zusatz von Na_2SO_3 (0,1 n auf das Endvolumen bezogen) von O_2 befreit[4]. Für die

---

[1] *N. Konopik*, Mh. Chem. **83**, 255 (1952).

[2] Präparate der Firmen Elektrochemische Werke München und Farbwerke Hoechst. Für die freundliche Überlassung der Präparate sind wir den genannten Firmen sowie der Degussa/Rheinfelden sehr zu Dank verpflichtet.

[3] *W. Bray, Z.* physik. Chem. **54**, 576 (1906). — Degussa I: 80,4%; Degussa II: 81,2%; EWM: 82,2%; Hoechst: 50,2%; IG-Präparat 1944: 80,7%.

[4] Wie wir feststellten, reagieren Chlorit und Sulfit in alkalischer Lösung nur sehr langsam.

Aufnahmen mit Erdalkalisalzen als Grundelektrolyten wurde von O_2 gereinigter N_2 benützt.

Die verwendete *Apparatur* wurde bereits früher beschrieben[5]. Alle im Text und in den Abbildungen angeführten Potentialwerte beziehen sich auf die ges. K. E.

Kapillaren: Die charakteristischen Daten, wie Tropfzeit und Ausflußgeschwindigkeit, wurden nur für die bei den quantitativen Versuchen benützten Kapillaren bestimmt. Nur die mit diesen aufgenommenen Kurven können daher in ihrer Stufenhöhe miteinander verglichen werden.

In Abb. 1a ist die Welle, wie sie für 1 n NaOH als Grundelektrolyt typisch ist, wiedergegeben. Auf den bei — 1,6 V einsetzenden steilen Abfall des Diffusionsstromes kommen wir in e) zurück.

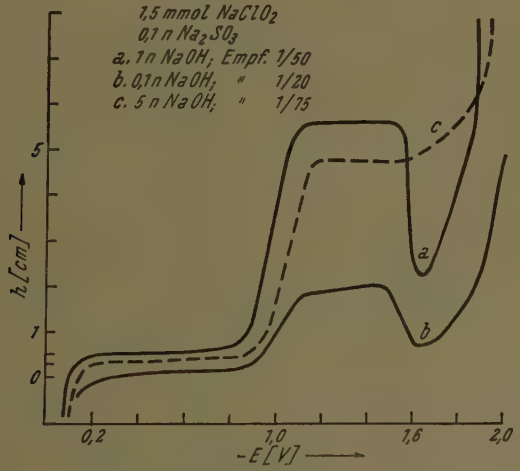


Abb. 1. Stromspannungskurven bei verschiedenem pH.

a) pH-Einfluß auf Stufenhöhe und $E_{1/2}$.

Wie bereits berichtet[1], erhält man bei konstanter Chloritkonzentration eine starke Abhängigkeit der Stufenhöhe, sowie des Halbwellenpotentials $E_{1/2}$ von der H^+-Ionenkonzentration des Grundelektrolyten (vgl. Tabelle 1 und Abb. 2; strichliert sind die Ergebnisse eines Vorversuches mit etwa halber $NaClO_2$-Konzentration eingetragen). Der Habitus der Wellen bei verschiedenem pH ist aus Abb. 1a, b und c zu ersehen. Die *Stufenhöhe* (Abb. 2 *unten*), bei pH = 12,5 (0,03 n NaOH) noch gering, nimmt mit steigendem pH sehr rasch zu, erreicht bei pH = 14,7 (5 n NaOH) ein Maximum und fällt dann wieder steil ab. Die Kurve verläuft wie die Konzentrationskurve einer bei Stufengleichgewichten auftretenden Zwischenform. Daher nehmen wir an, daß im pH-Bereich um 14,7

[5] *E. Werner* und *N. Konopik*, Mh. Chem. **83**, 600 (1952).

maximal ein bestimmter aus ClO_2^- gebildeter Komplex vorliegt, der an der Hg-Tropfkathode reduziert wird. Als einfachster Fall ist eine Reaktion nach

$$ClO_2^- + OH^- \rightleftharpoons HClO_3^- \quad (1)$$

denkbar, wobei also ein Anion der bis jetzt hypothetischen ortho-chlorigen Säure gebildet würde. Aus Abb. 2 unten erhält man für die Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{[HClO_3^-] \cdot [H^+]}{[ClO_2^-] \cdot K_w} \quad (2)$$

den Wert $1{,}6 \cdot 10^{-14}$, das heißt bei pH = 13,8 sollte die Hälfte aller vorhandenen ClO_2-Ionen als $HClO_3^-$ vorliegen. Eine Stütze für diese Annahme findet sich in e).

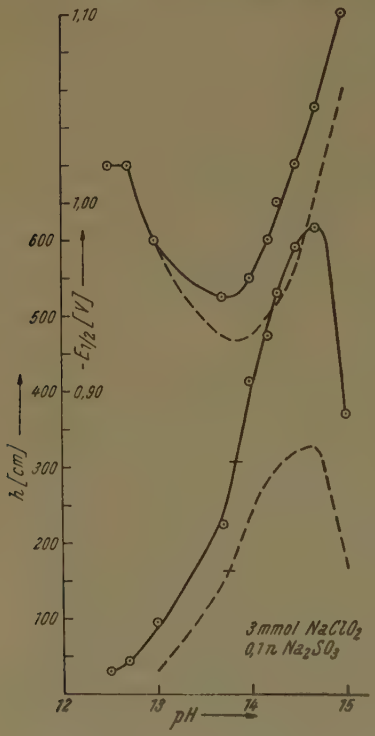


Abb. 2. $E_{1/2}$-Werte und Stufenhöhe in Abhängigkeit vom pH.

Das *Halbstufenpotential* (vgl. Abb. 2 *oben* und Tabelle 1) nimmt im untersuchten pH-Bereich zunächst positivere Werte an, um ab pH = 13,8 wieder stetig negativer zu werden. Das Minimum der Potentialkurve fällt mit dem Punkt größter Steigung in der Stufenhöhenkurve zusammen. Vom Na_2SO_3-Zusatz (in allen Fällen um 0,1 n) ist das Halbstufenpotential *un*abhängig.

Tabelle 1.

3 mmol $NaClO_2$; 0,1 n Na_2SO_3. 20° C. Tropfzeit der Kapillare nicht bestimmt.

Pol. Nr.	pH	h (cm)	$-E_{1/2}$ (Volt)
17/1	12,5	32	1,02
17/2	12,7	46	1,02
17/3	13,0	94	0,98
17/4	13,7	225	0,95
17/5	14,0	413	0,96
18/1	14,2	473	0,98
18/2	14,3	530	1,00
18/3	14,5	590	1,02
18/4	14,7	615	1,05
18/5	15,0	370	1,10

b) Konzentrationsabhängigkeit von Stufenhöhe und $E_{1/2}$.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Stufenhöhe wurde zunächst in 1 n NaOH untersucht. Die Abhängigkeit ist nicht linear, auch nicht innerhalb einer Zehnerpotenz. Dieser Befund weist darauf hin, daß

der Reduktionsvorgang nicht nur diffusionskontrolliert ist, sondern von einem anderen Vorgang überlagert sein muß. Später wurde die Konzentrationsabhängigkeit auch in 4 n NaOH, etwa dem Punkt maximaler Stufenhöhe, untersucht. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 2 und Abb. 3 enthalten. Besonders hervorzuheben ist, daß noch 10^{-6} m Chloritlösungen einwandfrei erkannt und bestimmt werden können.

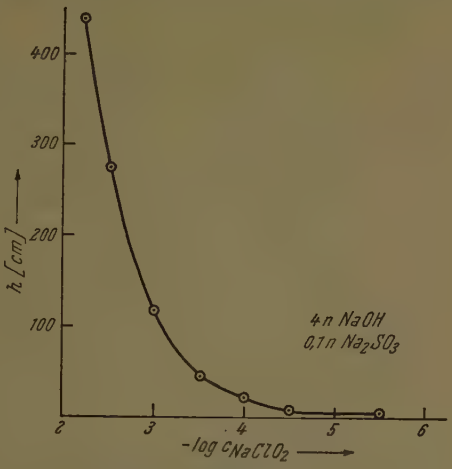


Abb. 3. Stufenhöhe in Abhängigkeit von $\log c_{NaClO_2}$.

Das Halbstufenpotential verschiebt sich mit steigender Chloritkonzentration zu negativeren Werten (vgl. Tabelle 2).

Ganz allgemein muß bemerkt werden, daß sowohl Stufenhöhe wie $E_{1/2}$ bei konstanter Chloritkonzentration und konstantem pH stark von der Art der Kapillare abhängen, in dem Sinne, daß nicht nur Tropfzeit (Höhe des Hg-Behälters), sondern offenbar auch Tropfengröße von besonderem Einfluß sind [siehe e)].

Tabelle 2.
4 n NaOH; 0,1 n Na_2SO_3. 18° C. Tropfzeit 2,45 Sek.

Pol. Nr.	c_{NaClO_2} (m . 10^4)	— log c	h (cm)	— $E_{1/2}$ (Volt)
10a/1	61,2	2,22	438	1,02
10a/2	30,6	2,52	275	1,01
10a/3	10,2	3,00	117	1,00
10a/4	3,06	3,52	45	0,98
10a/5	1,02	4,00	22,5	0,97
10a/6	0,31	4,52	8,3	0,96
10a/7	0,03	5,52	4,0	0,95

c) Temperaturkoeffizient der Stufenhöhe.

Zu seiner Ermittlung wurden Aufnahmen bei 0, 18, 30 und 44,5° C durchgeführt. Untersucht wurde eine 3 mmol $NaClO_2$-Lösung in 4 n NaOH (Abb. 4). Auf 20° bezogen, erhält man einen Temperaturkoeffizienten von etwa 4,5% pro Grad. Versuche in 0,5 n NaOH ergaben einen ähnlichen Wert. — Der starke Temperaturkoeffizient deutet gleichfalls darauf hin, daß der Reduktionsvorgang nicht nur diffusionskontrolliert ist [vgl. b) und e)].

d) Einfluß von chlorhaltigen Ionen anderer Wertigkeitsstufen.

Chlorat- und *Chlorid*ionen üben, auch in großer Konzentration hinzugefügt (0,5 bis 1 n), weder einen Einfluß auf die Stufenhöhe, noch auf $E_{1/2}$ aus. Ergänzend wurden Aufnahmen von Chlorit in *hypochlorit*haltigen Laugen durchgeführt. Bekanntlich sind Chlorit und Hypochlorit nicht längere Zeit nebeneinander beständig; doch erfolgt die Reaktion nur langsam[6]. Die Chloritstufe sitzt mit richtiger Höhe und in der aus Abb. 1 ersichtlichen typischen Form auf der bei 0,0 V liegenden Hypochloritstufe auf.

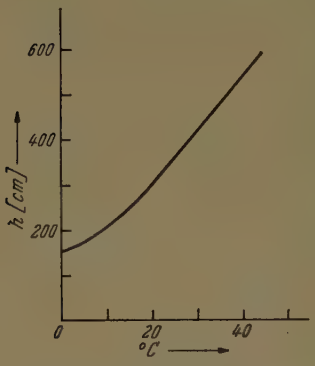


Abb. 4. Stufenhöhe in Abhängigkeit von der Temperatur.

Das Chlorition kann somit sehr spezifisch neben Chlor anderer Wertigkeitsstufe erkannt und bestimmt werden.

Perchloratzusätze wurden nicht untersucht.

e) Der Desorptionsabschnitt der Kurve.

Wie unter a) angeführt, nehmen wir in stark alkalischen Lösungen die Bildung von Hydroxokomplexen des Chloritions an. Im Sinne dieser Annahme bedeutet der bei etwa — 1,6 V einsetzende steile Abfall des Diffusionsstromes, daß bei diesem Potential der negativ geladene Hydroxokomplex von der immer stärker negativ aufgeladenen Hg-Kathode abgestoßen wird; bis zu diesem Potential bleibt der Hydroxokomplex an der Tropfenoberfläche adsorbiert. Die relativ leichte Reduktion des Chloritions in genügend alkalischer Lösung an der Hg-Tropfkathode wird somit auf den vermutlich durch Adsorption aktivierten Hydroxokomplex zurückgeführt. (Wir werden später, siehe S. 672, sehen, daß diese Vorstellung noch nicht ganz korrekt ist, wollen aber der Einfachheit halber vorläufig dabeibleiben.) Der Diffusion ist ein Adsorptionsvorgang überlagert.

Da der Desorptionsstrom nur in verdünnter NaOH den Wert Null erreicht, weil sonst stets vorher der Stromanstieg des Grundelektrolytenkations einsetzt (vgl. Abb. 1), wird es praktisch unmöglich, Aussagen über Lage bzw. Veränderung des Desorptions-Halbwellenpotentials zu machen. Prinzipiell wäre für diese Untersuchungen eine Tetraalkylammoniumbase als Grundelektrolyt geeigneter. Uns stand lediglich eine 10%ige Lösung von $[(CH_3)_4N]OH$ in Wasser zur Verfügung, die auf 0,2 n verdünnt, einen Endstromanstieg bei — 1,8 V zeigte, also un-

[6] *F. Foerster* und *P. Dolch*, Z. Elektrochem. **23**, 142 (1917).

brauchbar war. Die Chloritstufe tritt in diesem Medium mit gleichem Habitus und gleicher Lage wie in 0,2 n NaOH auf.

Während in der Polarographie organischer Verbindungen mehrere Fälle bekannt sind, wo der Reduktion eine Adsorption an der Hg-Tropfelektrode vorangeht, gibt es in der anorganischen Polarographie — zumindest in der uns zugänglichen Literatur — bisher nur *ein* Beispiel, nämlich das Tetrachloro-Pt(II)-ion. Die Stufe von ClO_2^- in alkalischer Lösung hat, wenn auch nicht in der Potentiallage, so doch in ihrem Aussehen, große Ähnlichkeit mit der des $PtCl_4^=$-Ions. *H. A. Laitinen* und *E. I. Onstott*[7] leiteten für die Desorptionskurve des $PtCl_4^=$ eine Gleichung ab, die formal der polarographischen Stromspannungsgleichung für ein mit Hg amalgamierbares Metallion entspricht:

$$E_{\text{Des.}} = E_{1/2\ (\text{Des.})} - RT/zF \cdot \log (i_d - i)/i; \qquad (3)$$

jedoch mit dem Unterschied, daß z im Ausdruck RT/zF die *Wertigkeit* des Anions bedeutet. Trägt man, wie üblich, $\log (i_d - i)/i$ gegen E auf, so ergibt sich eine Gerade, aus deren Steigung man die Wertigkeit des reduzierbaren Anions erhält. Wir haben einige unserer Kurven danach (und zwar bis auf den verlängert gedachten Grundstrom) ausgewertet und in allen Fällen Werte zwischen 38 und 40 mV erhalten. Dieser Befund weist auf die Anwesenheit eines 2- oder mehrwertigen Ions hin und bedeutet eine Stütze für unsere durch Gl. (1) ausgedrückte Annahme.

Über die auffallende Abhängigkeit des Halbwellenpotentials der Reduktionsstufe vom pH (vgl. Tabelle 1 und Abb. 2 oben) kann folgendes gesagt werden. Die Adsorption von $HClO_3^-$ vermag die Überspannung von Chlorit an Hg herabzusetzen. Ab pH = 12 wird das zur Adsorption befähigte $HClO_3^-$ in steigendem Maße gebildet, womit $E_{1/2}$ zunächst *positiver* wird. Sobald alle verfügbaren Oberflächenplätze besetzt sind, wäre ein Konstantwerden von $E_{1/2}$ zu erwarten. Bei unseren Versuchen nimmt aber mit steigendem pH auch die Gesamtionenkonzentration der Lösung beachtlich zu, so daß die Hydroxoform immer stärker durch die Grundelektrolytenkationen von der Hg-Oberfläche verdrängt wird. Dadurch verschiebt sich $E_{1/2}$ wieder nach negativeren Potentialwerten.

f) Einfluß kapillaraktiver Stoffe auf die Stufe.

Geht der Reduktion des Chloritions eine Adsorption an der Tropfenoberfläche voran, so müßte die Stufe durch Zusatz kapillaraktiver Stoffe beeinflußbar sein. Auf Grund der Erfahrungen bei Na_2S_x-Lösungen[5] wurde zunächst *Campher* als stark kapillaraktive Substanz verwendet, der allerdings in NaOH als Grundelektrolyt zwischen — 1,3 bis — 1,4 V, also positiver als der Hydroxokomplex des Chloritions, desorbiert wird.

[7] J. Amer. Chem. Soc. **72**, 4565 (1950).

Tatsächlich vermag Campher, und zwar je nach der zugegebenen Menge, nur die Reduktionsstufe des Chlorits, nicht aber dessen Desorptionsabschnitt zu verschieben (Abb. 5). Der $E_{1/2}$-Wert der Reduktionswelle fällt praktisch mit dem Desorptionspotential des Camphers zusammen (Tabelle 3).

Tabelle 3.

3 mmol $NaClO_2$; 1 n NaOH; 10% Methanol. 20° C. O_2 mit N_2 entfernt.

Pol. Nr.	26/2	26/5	26/4	26/3	27/1
% Campher	—	0,001	0,01	0,1	1,0 (fällt aus)
$-E_{1/2}$ (Volt)	0,98	0,97	1,07	1,37	1,42

Außer Campher wurden *Coffein*, *Theobromin*, *Thymolblau* und *Glycerin* untersucht. Coffein wird bei weniger negativen Potentialen desorbiert, verschiebt also die Reduktionswelle schwächer. Thymolblau verflacht etwas. Theobromin ist ohne Einfluß. Zusatz von Glycerin drückt die Stufe und verflacht sie sehr stark, wodurch die $E_{1/2}$-Werte negativer werden. Mit steigendem Glycerinzusatz erreicht die Welle nicht mehr ihre volle Höhe, da bereits vorher der Endstromanstieg erfolgt; der Desorptionsabschnitt ist nicht mehr sichtbar. Ähnlich, wenn auch viel schwächer, wirkt das als Lösungsvermittler für Campher verwendete Methanol.

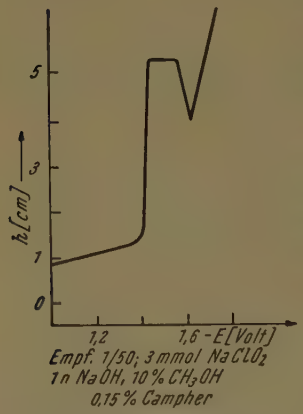


Abb. 5. Einfluß von Campher auf die Chloritstufe.

Durch Zusatz geringer Mengen des von der Firma Sandoz hergestellten Emulgators Sandozin NJ (Polyäthylenoxyd) kann die Chloritstufe allerdings vollständig ausgelöscht und damit die Tatsache einer der Reduktion vorangehenden *Adsorption* bewiesen werden.

Ganz allgemein erscheint es merkwürdig, ein in diesem negativen Potentialbereich an der Hg-Tropfkathode noch adsorbiertes Anion zu finden. So wird z. B. das als stark kapillaraktiv bekannte Sulfidion bereits bei — 1,0 V desorbiert. Die von uns aufgenommenen Elektrokapillarkurven von Chlorit in wäßriger bzw. alkalischer Lösung zeigen aber, *daß das Chloridion weder als ClO_2^- noch als Hydroxokomplex kapillaraktiv ist.* Unsere Vorstellung betreffend die Adsorption des Hydroxokomplexes bedarf offenbar noch einer Ergänzung.

Wenn man aber annimmt, daß es zwischen dem Hydroxokomplex des Chloridions und den Natriumionen zu losen Assoziaten kommt, dann wird verständlich, wieso ein an sich negativ geladenes Ion noch bei — 1,6 V, also 1 Volt negativer als der elektrokapillare Nullpunkt

des Hg, adsorbiert sein kann: Die Natriumionen werden ja bevorzugt an der *negativ* geladenen Hg-Oberfläche adsorbiert und schirmen deren negativ geladenes elektrisches Feld gegen die assoziierten Chloritionen ab.

g) Einfluß der Zusammensetzung des Grundelektrolyten auf die Adsorptionsstufe.

Daß die Annahme von Natriumchloritassoziaten berechtigt ist, zeigt der Einfluß der Zusammensetzung des Grundelektrolyten auf die Adsorptionsstufe. Während Anionen, soweit wir sie untersucht haben ($SO_4^=$, vgl. außerdem d)] und soweit sie nicht mit Chlorit reagieren ($SO_3^=$, ClO^-), *ohne Einfluß* auf die Adsorptionsstufe sind, ist diese Kationen gegenüber *äußerst empfindlich*. Zwar ist es gleichgültig, ob man NaOH, KOH oder Tetraalkylammoniumbase als Grundelektrolyt verwendet, sofern nur das entsprechende pH eingestellt ist [vgl. a)]. Schon in der 1. Mitt. haben wir aber darauf hingewiesen, daß in 1 n LiOH die Stufe *nicht* auftritt, ebenso nicht in gesätt. $Ba(OH)_2$ und gesätt. $Ca(OH)_2$, obwohl, mit Ausnahme von letzterem, das pH genügend groß ist. Gibt man zu einer chlorithaltigen 1 n NaOH steigende Mengen an Ca-Ionen, so wird die Stufe bei gleicher Lage immer niedriger und verschwindet in einer an $Ca(OH)_2$ gesätt. Lösung schließlich ganz. Auch Zusatz von $MgCl_2$ (und NH_4Cl als Lösungsvermittler) zu 1 n NaOH wirkt ähnlich.

Diese Ergebnisse lassen sich verstehen, wenn man annimmt, daß es bei Anwesenheit mehrwertiger Kationen zu einer Umordnung kommt, indem aus den losen Natriumchloritassoziaten fester gebundene Erdalkalichloritkomplexe entstehen. Kommt es nun wirklich zur Bildung von Erdalkalichloritkomplexen, dann ist in Anwesenheit mehrwertiger Kationen eventuell auch in *neutraler* Grundlösung, wo die Reduktionspotentiale im allgemeinen positiver liegen als in alkalischer Lösung, eine Chloritstufe zu erwarten. Wir haben, wie in einer folgenden Mitt. gezeigt werden wird, Chlorit unter anderem in $MgCl_2$, $CaCl_2$ und $LaCl_3$ als Grundelektrolyt aufgenommen und tatsächlich, wie erwartet, in allen diesen Fällen Stufen erhalten. Diese Stufen verhalten sich *völlig anders* wie die Adsorptionsstufe: Sie sind nicht pH-abhängig [vgl. a)]; sie zeigen keinen Desorptionsabschnitt [vgl. e)]; sie sind — für die *quantitative Analyse* des Chlorits von großer Bedeutung — der Chloritkonzentration streng proportional und viel höher als die Maximalhöhe der Adsorptionsstufe [vgl. b)].

Nach diesem Befund gelang es leicht, die analoge Stufe auch in alkalischer Lösung zu finden. Wenn man nämlich $NaClO_2$ in ges. $Ba(OH)_2$, wo also keine Adsorptionsstufe auftritt, bei *stark* verminderter Galvanometerempfindlichkeit polarographiert, so erhält man eine neue, sehr negativ (bei — 1,65 V) liegende Stufe. Ähnliche Stufen lassen sich

auch in ges. $Ca(OH)_2$ und in 0,1 n NaOH/0,3 n $MgCl_2$ (+ soviel NH_4Cl als gerade zum Lösen des Hydroxyds nötig ist) erhalten.

Diese neue Chloritstufe ist nicht pH-abhängig, sie ist der Chloritkonzentration streng proportional (vgl. Tabelle 4) und zeigt in ihrer Höhe wie in der Potentiallage große Ähnlichkeit mit der neutralen Stufe des Chloritions. Die Annahme liegt nahe, daß diese Stufe der Reduktion des durch Komplexbildung mit den Erdalkaliionen aktivierten Chloritions zugeschrieben werden muß und nicht den oben erwähnten, an Hg adsorbierten Hydroxokomplexassoziaten. Während in Anwesenheit 1wertiger Kationen die Stufe offenbar sehr negativ liegt und daher vom Grundstromanstieg verdeckt wird, verschiebt sie sich in Anwesenheit mehrwertiger Kationen zu wesentlich positiveren Potentialwerten und kommt so zum Vorschein. Wie auch sonst oft ist innerhalb der senkrechten Reihen des Periodensystems jeweils das erste Element am wirksamsten. Bei Anwesenheit von Li-Ionen hingegen tritt weder die Adsorptionsstufe auf (siehe oben), noch konnte unter den von uns untersuchten Bedingungen in LiOH eine weitere Chloritstufe gefunden werden. Dreiwertige Kationen, wie La^{3+}, können in alkalischer Lösung nicht untersucht werden. Aus Tabelle 4 sind einige $E_{1/2}$-Werte, sowie die Konzentrationsabhängigkeit der Chloritstufe in ges. $Ca(OH)_2$ zu ersehen.

Tabelle 4.

Pol. Nr.	Grundelektrolyt	c_{NaClO_2} (mmol)	h (cm)	$-E_{1/2}$ (Volt)
36	ges. $Ba(OH)_2$	0,5	nicht auswertbar	zirka 1,65
37	0,1 n NaOH; 0,3 n $MgCl_2$ + + etwas NH_4Cl	1,0	352	1,56
38/1	ges. $Ca(OH)_2$	0,4	140	1,77
38/2	„ „	1,0	350	1,77
38/3	„ „	2,0	710	1,78
38/4	„ „	4,0	1420	1,78

h) Molekularer Elektronenumsatz. Der Reduktionsvorgang.

Zunächst muß gegenüber der 1. Mitt. berichtigend festgestellt werden, daß die Höhe der Adsorptionsstufe in 1 n NaOH (pH = 14), verglichen mit einer äquivalenten Bleistufe in demselben Medium, einer 2-Elektronenreduktion entspricht. Da bei pH = 14,7, das heißt in 5 n NaOH, die Stufenhöhe etwa doppelt so hoch wie bei pH = 14 ist, so würden hier je 1 Mol Chlorit 4 Elektronen umgesetzt werden (wie durch Vergleich der Stufenhöhen in 5 n NaOH tatsächlich festgestellt werden konnte) und damit eine Gleichung wie

$$HClO_3^- + 2\,H_2O + 4\,e = Cl^- + 5\,OH^- \qquad (4)$$

gültig sein.

Es erscheint aber fraglich, ob dieser Stufenvergleich zulässig ist. Deshalb wurde ein Mikroelektronenumsatz nach *G. A. Gilbert* und *E. K. Rideal*[8] in 4 n NaOH durchgeführt. Besonders sorgfältig wurde auf O_2-Ausschluß geachtet, da das Chlorition mit Wasserstoffperoxyd, dem ersten Reduktionsprodukt des O_2, relativ schnell reagiert. Um die apparative Anordnung nicht überflüssig zu komplizieren, wurde, wie üblich, die Lösung mit gereinigtem N_2 von O_2 befreit und dann Paraffinöl übergeschichtet, so daß sie auch im Verlauf der länger dauernden Elektrolyse praktisch keinen O_2 aufnahm (die Kapillare wurde selbstverständlich vorher eingesetzt). Aus Tabelle 5 sind die erhaltenen Daten zu ersehen. Mit ihnen berechnet sich ein molekularer Elektronenumsatz von $n = 4{,}15$.

Tabelle 5.

$t = 3{,}90$ sek.; $K_2 = 3{,}42 \cdot 10^{-8}$ A (Entfernung Galv.-Spiegel-Photopapier: 82 cm); $K_1 = 7{,}52 \cdot 10^{-3}$ mmol; $v = 0{,}325$ ml; 4 n NaOH; 1,06 mmol $NaClO_2$.

Pol. Nr.	h (cm)	log h		Zeit (min)
22a/1	141	2,1492		0
22a/2	135	2,1303	$\Delta \log h = 0{,}0593$	15
22a/3	129	2,1106		35
22a/4	123	2,0899		65

Außerdem wurde die Reduktion präparativ an einer kräftig gerührten Hg-Oberfläche durchgeführt. Hierzu wurde eine Apparatur in Anlehnung an die Angaben von *J. J. Lingane*[9] und *R. Pasternak*[10] gebaut. Als Bezugselektrode diente eine Ag/AgCl, 1 n KCl-Halbkette. Auch hier wurde der Grundelektrolyt (1 n NaOH), und zwar bei einem Kathodenpotential von — 1,4 V, sorgfältig von O_2 befreit. Gereinigter N_2 wurde während der ganzen Versuchsdauer eingeleitet. Nachdem der Strom unter 1 mA gesunken war, wurde 0,5 ml Chloritlösung, entsprechend 40 mg $NaClO_2$, zugesetzt und bei praktisch konstantem Kathodenpotential von — 1,2 V elektrolysiert. Die hindurchgegangene Stromlenge wurde mit einem Knallgascoulometer nach *J. J. Lingane*[11] gemessen. Die Versuche wurden bei 752 mm Hg und 18° C ausgeführt. Die umgesetzte Chloritmenge wurde aus der Differenz der durch jodometrische Titration vor und nach der Reduktion gefundenen Werte ermittelt. Tabelle 6 enthält die Ergebnisse. Bei 0° C und 760 mm Hg entspricht 1 Coulomb 0,1741 ml Knallgas. Auch hier ergaben sich im

[8] Trans. Faraday Soc. **47**, 396 (1951). Vgl. auch *E. Werner* und *N. Konopik*, Z. Chem. **83**, 1392 (1952).
[9] Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **16**, 147 (1944).
[10] Helv. Chim. Acta **31**, 772 (1948).
[11] J. Amer. Chem. Soc. **67**, 1916 (1945).

Mittel Werte nahe bei $n = 4$. Somit kann als sicher angesehen werden, daß bei der Reduktion des Chloritions je 1 Mol Natriumchlorit 4 Elektronen aufgenommen werden, das heißt das + 3wertige Chlor des Chloritions wird zum — 1wertigen Chlorid reduziert.

Tabelle 6.

Versuchs-Nr.	ml Knallgas	$ml^{0°}_{760}$	Cb	mg $NaClO_2$ umgesetzt	Cb	n
1	3,85	3,49	20,04	4,281	4,57	4,39
2	6,89	6,24	35,88	8,194	8,74	4,10

Zusammenfassend kann gesagt werden: Die charakteristische pH-Abhängigkeit der Chloritstufenhöhe in NaOH als Grundelektrolyt kann man am einfachsten damit verstehen, daß sich in stark alkalischen Lösungen aus Chlorit- und OH-Ionen *Hydroxokomplexe*, also Anionen einer bis jetzt hypothetischen *ortho-chlorigen Säure* bilden. Die nichtlineare Konzentrationsabhängigkeit, sowie der große Temperaturkoeffizient der Stufe weisen darauf hin, daß der Diffusionsvorgang von anderen Vorgängen überlagert wird. Als einer von diesen wurde die *Adsorption* der reduzierbaren Substanz an der Hg-Tropfenoberfläche erkannt. Zur Erklärung dafür, daß der *negativ* geladene, *nicht* kapillaraktive Hydroxokomplex noch bei — *1,6 V adsorbiert* sein kann, werden lose *Natriumhydroxochloritassoziate* angenommen. Der bei — 1,6 V einsetzende, steile Abfall des Diffusionsstromes kann dann darauf zurückgeführt werden, daß die immer dicker werdende Kationenadsorptionsschicht die Natriumhydroxochloritassoziate von der Tropfenoberfläche verdrängt. Durch Zusatz kapillaraktiver Stoffe läßt sich die Adsorption beeinflussen, im Grenzfall vollständig verhindern. In Anwesenheit mehrwertiger Kationen verschwindet die Adsorptionsstufe; dies wird durch die Bildung fester gebundener *Erdalkalichloritkomplexe* erklärt, die ihrerseits — allerdings bei wesentlich negativeren Potentialwerten — polarographisch wirksam werden. Nach drei verschiedenen Methoden wurde festgestellt, daß je 1 Mol $NaClO_2$ *vier* Elektronen umgesetzt werden, was gleichbedeutend mit der Reduktion des + 3wertigen Chlors im Chlorition zum — 1wertigen *Chlorid* ist.

Zum Aufbau des Systems: Zirkonium-Silizium.

Von

H. Schachner, H. Nowotny und **R. Machenschalk.**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien und der Versuchsanstalt der Metallwerk Plansee G. m. b. H., Reutte/Tirol.

(Eingelangt am 12. Mai 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juni 1953.)

Im System: Zirkonium—Silizium werden die Kristallstrukturen von Zr_5Si_3 und Zr_2Si aufgeklärt; sie kristallisieren im $D\,8_8$- bzw. C 16-Typ, die Gitterkonstanten werden ermittelt. Der Übergang vom $D\,8_8$-Gitter zu der B 8-Struktur wird besprochen.

Auf das gemeinsame Bauprinzip bei Disiliziden wird hingewiesen und eine Revision der in der Literatur angegebenen Struktur von $ZrSi_2$ im obigen Sinne für notwendig gehalten, da $ZrSi_2$ bis 60 Mol-% $TiSi_2$ homogen aufnimmt.

In analoger Weise wie früher[1] wurden die im System: Zr—Si auftretenden Phasen röntgenographisch studiert. Auf Grund der Befunde bei den verwandten Phasen: Ti—Si, Ta—Si, Mo—Si und W—Si konnte das Auftreten weiterer isotyper Gitter vermutet werden.

Eine eingehende thermoanalytische und mikrographische Untersuchung von Zr—Si-Legierungen liegt in einer kürzlich erschienenen Arbeit von *C. E. Lundin, D. J. Mc Pherson* und *M. Hansen*[2] vor. Diese Autoren wollen folgende intermediäre Kristallarten nachgewiesen haben: Zr_4Si, Zr_2Si, Zr_3Si_2, Zr_4Si_3, Zr_6Si_5, ZrSi und $ZrSi_2$. Davon ist das Disizilid identisch mit dem in der Literatur bereits früher beschriebenen $ZrSi_2$[3]. Nach den mitgeteilten Beobachtungen scheinen allerdings in bezug auf die Phasen: Zr_2Si, Zr_3Si_2, Zr_4Si_3 einige Unsicherheiten zu bestehen, da die Gleichgewichtslinien in diesem Gebiete lediglich strichliert angegeben werden. Die hier auftretenden Phasen liegen zudem hinsicht-

---

[1] Vgl. *H. Nowotny, H. Schachner, R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, Mh. Chem. 84, 1 (1953).

[2] *C. E. Lundin, D. J. Mc Pherson* und *M. Hansen*, Preprint, Amer. Soc. Met., Los Angeles, 23. bis 27. 3. (1953).

[3] *St. Naray-Szabo*, Z. Kristallogr. 97 A, 223 (1937).

lich ihrer Zusammensetzung ganz nahe beisammen. Mikroskopisch konnten sie allein durch Farbunterschiede im polarisierten Licht erkannt werden. Mit Ausnahme von Zr_6Si_5 sollen sich alle diese intermediären Kristallarten peritektisch bilden, wobei im Bereiche der vielen aufeinanderfolgenden Phasen die entsprechenden Reaktionstemperaturen sehr hoch liegen.

Für ZrSi geben obige Verfasser eine hexagonale Elementarzelle an mit: $a = 12{,}77_2$, $c = 7{,}050$ Å und $c/a = 1{,}823$.

Röntgenographische Untersuchung an Zr—Si-Legierungen.

Die von uns untersuchten Proben waren auf dem Wege der Drucksinterung zwischen 1000 und 1400° C hergestellt[4] und anschließend nach Temperung bei 1200 bis 1400 (6 Stdn.) bzw. bei 1800° C (1 Std.) abgeschreckt.

$ZrSi_2$. Die Existenz der Si-reichsten Phase $ZrSi_2$ wird auch hier bestätigt. Einen Strukturvorschlag für dieses Disilizid gibt es zwar[3], doch wird dieser von *G. Brauer* und *A. Mitius*[5] angezweifelt. Man muß auch annehmen, daß das Gitter von $ZrSi_2$ einen ähnlichen Bauplan wie die übrigen Disilizide besitzt[6]. Tatsächlich zeigt sich, daß $ZrSi_2$ mit $TiSi_2$ einen sehr großen Mischkristallbereich zu bilden vermag, der bis rund 60 Mol-% $TiSi_2$ reicht. Ausführliche Ergebnisse über Untersuchungen an neuen mehrkomponentigen Silizidsystemen werden demnächst mitgeteilt.

ZrSi. In Übereinstimmung mit den Angaben von *Lundin, Mc Pherson* und *Hansen*[2] identifizierten wir in Legierungen mit 52,0; 50,0 und 48,0 At.-% Si ebenfalls eine derartige Phase. Bei Proben mit 45,5 und 44,5 At.-% Si überlagert sich bereits merklich die nächste Zr-reichere Kristallart (Zr_5Si_3). Eine Strukturbestimmung von ZrSi wurde bis jetzt noch nicht versucht.

Zr_5Si_3. Es wurden jedoch bei den Drucksinterlegierungen im Gegensatz zu den oben genannten Autoren keine Anzeichen für das Auftreten der Phasen: Zr_6Si_5, Zr_4Si_3 und Zr_3Si_2 gefunden, sondern vielmehr eine einzige Kristallart festgestellt, die sich wegen ihrer Isotypie mit der $D\,8_8$-Struktur zweifelsfrei als Zr_5Si_3 erwies. Diese Phase trifft man ferner in den Legierungen mit 42,8; 42,0; 40,0; 37,5; 35,5 und 33,3 At.-% Si an; sie stellt — wie aus den gut durchgebildeten Röntgenogrammen (innerhalb eines weiteren Konzentrationsgebietes) geschlossen werden darf — die weitaus stabilste Kristallart des Systems Zr—Si dar. Bemerkenswert ist erstens, daß sie einen ganz schmalen, aber röntgenographisch gut beobachtbaren Homogenitätsbereich aufweist und zweitens

[4] Vgl. *R. Kieffer* und *E. Cerwenka*, Z. Metallkunde **43**, 101 (1952).
[5] *G. Brauer* und *A. Mitius*, Z. anorg. Chem. **249**, 325 (1942).
[6] *H. J. Wallbaum*, Z. Metallkunde **33**, 378 (1941).

Tabelle 1*. Auswertung und Intensitätsberechnung der Zirkoniumsilizidphase Zr_5Si_3, Cu—K-Strahlung (ohne β-Linien).

(hkil)	$10^3 \sin^2 \Theta$ ber.	$10^3 \sin^2 \Theta$ beob.	Intensität ber.	Intensität geschätzt
$(10\bar{1}0)$	12,75	—	15,0	—
$(11\bar{2}0)$	38,25	39,1	50,0	s
$(20\bar{2}0)$	51,00	51,4	250,0	sm
$(11\bar{2}1)$	57,50	57,7	250,0	m
$(00\bar{0}2)$	77,00	77,4	69,0	s
$(21\bar{3}0)$	89,25	89,4	380,0	st
$(10\bar{1}2)$	89,75		160,0	
$(21\bar{3}1)$	108,5	109,2	760,0	st
$(30\bar{3}0)$	114,8	115,9	400,0	sst
$(11\bar{2}2)$	115,3		760,0	
$(20\bar{2}2)$	128,0	128,4	12,0	sss
$(22\bar{4}0)$	153,0	153,9	14,0	sss
$(31\bar{4}0)$	165,8	166,7	5,0	sss
$(21\bar{3}2)$	166,3		0,07	
$(22\bar{4}1)$	172,3	173,3	7,2	sss
$(31\bar{4}1)$	185,0	186,7	19,2	ss
$(30\bar{3}2)$	191,8	—	4,2	—
$(40\bar{4}0)$	204,0	204,7	36,0	s
$(11\bar{2}3)$	211,6	213,2	37,0	s
$(22\bar{4}2)$	230,0	230,6	200,0	m
$(32\bar{5}0)$	242,3	242,5	40,0	sm
$(31\bar{4}2)$	242,8		94,0	
$(32\bar{3}1)$	261,5	263,7	130,0	mst
$(21\bar{3}3)$	262,6		120,0	
$(41\bar{5}0)$	267,8	266,8	120,0	s bis m
$(40\bar{4}2)$	281,0	280,8	190,0	mst
$(41\bar{5}1)$	287,0	—	0,9	—
$(00\bar{0}4)$	308,0	309,5	70,0	s bis m
$(50\bar{5}0)$	318,8	324,1	4,3	ss diffus
$(32\bar{5}2)$	319,3		5,2	
$(10\bar{1}4)$	320,8		0,3	
$(22\bar{4}3)$	326,3		2,7	

* Abkürzungen für die Tabellen 1 und 3:

sss = äußerst schwach,
ss = sehr schwach,
s = schwach,
s bis m = schwach bis mittel,
m = mittel,
mst = mittelstark,
st = stark,
sst = sehr stark.

(Fortsetzung der Tabelle 1.)

(hkil)	$10^3 \sin^2 \Theta$ ber.	$10^3 \sin^2 \Theta$ beob.	Intensität ber.	Intensität geschätzt
$(33\bar{6}0)$	344,3		6,4	
$(41\bar{5}2)$	345,8	345,5	30,0	s diffus
$(11\bar{2}4)$	346,3		3,2	
$(31\bar{4}3)$	349,1		7,1	
$(42\bar{6}0)$	357,0		53,0	
$(20\bar{2}4)$	259,0	362,2	22,0	s bis m diffus
$(33\bar{6}1)$	363,5		48,0	
$(42\bar{6}1)$	376,3	—	8,4	—
$(51\bar{6}0)$	395,3		34,0	
$(50\bar{5}2)$	395,8	396,0	65,0	mst
$(21\bar{3}4)$	397,3		62,0	
$(51\bar{6}1)$	414,5	414,9	62,0	s bis m
$(32\bar{5}3)$	415,6		56,0	
$(33\bar{6}2)$	421,3	421,8	56,0	m
$(30\bar{3}4)$	422,8		91,0	
$(43\bar{7}1)$	491,0	—	2,7	—
$(52\bar{7}0)$	497,3	496,5	9,9	ss
$(40\bar{4}4)$	512,0		17,0	
$(52\bar{7}1)$	516,5	515,7	45,0	s bis m diffus
$(33\bar{6}3)$	517,6		29,0	
$(11\bar{2}5)$	519,6		9,2	
$(42\bar{6}3)$	530,3	533,1	5,3	s bis m
$(60\bar{6}2)$	536,0		50,0	
$(61\bar{7}0)$	548,3		32,0	
$(43\bar{7}2)$	548,8	548,8	36,0	s bis m
$(32\bar{5}4)$	550,3		24,0	
$(61\bar{7}1)$	567,5		15,0	
$(51\bar{6}3)$	568,6		49,0	
$(21\bar{3}5)$	570,6	571,3	60,0	mst diffus
$(52\bar{7}2)$	574,3		75,0	
$(41\bar{5}4)$	575,8		79,0	
$(44\bar{8}0)$	612,0	609,1	55,0	s
$(70\bar{7}0)$	624,8		0,14	
$(53\bar{8}0)$	624,8		2,3	
$(61\bar{7}2)$	625,3	626,0	2,0	ss diffus
$(50\bar{5}4)$	626,8		3,9	
$(44\bar{8}1)$	631,3		0,9	
$(22\bar{4}5)$	634,3	—	1,2	—
$(53\bar{8}1)$	644,0	—	0,01	—

(Fortsetzung der Tabelle 1.)

(hkil)	$10^3 \sin^2 \Theta$ ber.	$10 \sin^2 \Theta$ beob.	Intensität ber.	Intensität geschätzt
$(43\bar{7}3)$	645,1		2,1	
$(31\bar{4}5)$	647,1	646,2	3,3	sss diffus
$(33\bar{6}4)$	652,3		6,3	
$(62\bar{8}0)$	663,0		18,0	
$(42\bar{6}4)$	665,0	666,1	57,0	s bis m diffus
$(52\bar{7}3)$	670,6		43,0	
$(62\bar{8}1)$	682,3	—	0,6	—
$(44\bar{8}2)$	689,0	—	2,2	—
$(00\bar{0}6)$	693,0		3,2	
$(70\bar{7}2)$	701,8		26,0	
$(53\bar{8}2)$	701,8	701,8	73,0	m diffus
$(51\bar{6}4)$	703,3		46,0	
$(10\bar{1}6)$	705,8		17,0	
$(61\bar{7}3)$	721,6		18,0	
$(32\bar{5}5)$	723,6	723,9	44,0	s bis m diffus
$(71\bar{8}0)$	726,8		48,0	
$(11\bar{2}6)$	731,3	730,1	62,0	s bis m
$(62\bar{8}2)$	740,0	—	0,14	—
$(20\bar{2}6)$	744,0	745,5	0,9	sss
$(71\bar{8}1)$	746,0		1,1	
$(41\bar{5}5)$	749,1	—	0,3	—
$(60\bar{6}4)$	767,0	765,0	5,3	ss
$(54\bar{9}0)$	777,3	—	0,5	—
$(43\bar{7}4)$	779,8	—	0,3	—
$(21\bar{3}6)$	782,3	—	0,01	—
$(44\bar{8}3)$	785,3	—	1,0	—
$(54\bar{9}1)$	797,0	—	0,4	—
$(53\bar{8}3)$	803,3		2,8	
$(71\bar{8}2)$	803,8	802,3	13,0	s
$(52\bar{7}4)$	805,3		21,0	
$(30\bar{3}6)$	807,8	—	1,1	—
$(80\bar{8}0)$	816,0		22,0	
$(63\bar{9}1)$	822,5	820,1	79,0	m diffus
$(33\bar{6}5)$	825,6		32,0	
$(62\bar{8}3)$	836,3	837,2	0,8	sss
$(42\bar{6}5)$	838,3		5,4	
$(22\bar{4}6)$	846,0	844,2	67,0	s bis m diffus
$(72\bar{9}0)$	854,3		31,0	
$(54\bar{9}2)$	855,8	853,6	40,0	m diffus
$(61\bar{7}4)$	856,3		79,0	

die sowohl im Hinblick auf Struktur wie auch auf das Schmelzpunktsmaximum bestehende Ähnlichkeit mit der analogen Phase im System Ti—Si[7, 8] bzw. Ta—Si[1]. Die Auswertung eines Debyeogramms der Probe mit 37,5 At.-% Si (= Zr_5Si_3) geht aus Tabelle 1 hervor. Diese Legierung ist praktisch homogen, was man auch aus Gefügebetrachtungen gut erkennen kann. Das Diagramm läßt sich gemäß dem $D\,8_8$-Typ glatt indizieren mit:

$$a = 7{,}87_0\, k\, X \cdot E,$$
$$c = 5{,}54_7\, k\, X \cdot E$$

und

$$c/a = 0{,}704_8.$$

Die Intensitätsrechnung steht völlig im Einklang mit der Beobachtung. Dieser Gittertyp ist demnach ziemlich allgemein bei Kombination von Übergangsmetallen mit der 4 *b*-Reihe des Periodensystems verbreitet. In Tabelle 2 seien deshalb die bisher gefundenen Vertreter angeführt.

Tabelle 2. Intermetallische Phasen mit $D\,8_8$-Struktur.

Silizide	Ti_5Si_3[8]	V_5Si_3[9]	—	Mn_5Si_3	Fe_5Si_3[10]
	Zr_5Si_3	Nb_5Si_3[9]	„Mo_5Si_3“[9]	.	.
	.	Ta_5Si_3[1]	„W_5Si_3“[9]	.	.
Germanide, Stannide und Plumbide	Ti_5Ge_3[8]	.	.	Mn_5Ge_3[11]	—
	Ti_5Sn_3[8]	.	.	—	—
	Zr_5Sn_3[12]				
	Zr_5Pb_3[12]	.	.	—	—
Merkuride	Mg_5Hg_3[13]				

. nicht untersucht.
— nicht existent.

Schließlich soll auf den engen Zusammenhang der $D\,8_8$-Struktur mit dem $B\,8$-Typ bzw. dem aufgefüllten $B\,8$-Gitter aufmerksam gemacht werden. Bei den Systemen von Mn bzw. Fe mit Sn wird auch die Mn_5Si_3-Struktur vom teilweise aufgefüllten $B\,8$-Gitter abgelöst und somit ein Übergang zu benachbarten Partnern der *B*-Gruppe hergestellt.

Zr_2Si. Die Zr_5Si_3-Phase neigt offensichtlich auch nach der Zr-reichen Seite zu einer peritektischen Umsetzung, bei der Zr_2Si entsteht. In den

[7] *M. Hansen, H. B. Kessler* und *D. J. McPherson*, Trans. Amer. Soc. Metals 44, 518 (1951).

[8] *P. Pietrokowsky* und *P. Duwez*, J. Metals 3, 772 (1951).

[9] Über V_5Si_3, Nb_5Si_3 sowie die Mischreihen Mo_5Si_3—Ti_5Si_3 und „W_5Si_3“—Ti_5Si_3 wird demnächst berichtet.

[10] Vgl. *K. Schubert* und *K. Anderko*, Naturwiss. 39, 351 (1952).

[11] Mn_5Ge_3 wurde von Frau Dr. *L. Castelliz* gefunden.

[12] *H. Nowotny* und *H. Schachner*, Mh. Chem. 84, 169 (1953); vgl. auch *D. J. Mc Pherson* und *M. Hansen*, Trans. Amer. Soc. Metals 45, 915 (1953).

[13] *G. Brauer, H. Nowotny* und *R. Rudolph*, Z. Metallforsch. 2, 81 (1947).

Tabelle 3*. Auswertung und Intensitätsberechnung der Zirkoniumsilizidphase Zr_2Si; Cu—K-Strahlung.

(β-Linien sowie Fremdlinien wurden fortgelassen.)

(hkl)	$10^3 \sin^2 \Theta$ ber.	$10^3 \sin^2 \Theta$ beob.	Intensität ber.	Intensität geschätzt
(110)	27,36	—	33,7	—
(200)	54,72	55,3	114,0	s
(002)	82,56	83,5	189,0	s bis m
(211)	88,0	89,4	1120,0	sst
(220)	109,4	110,3	57,0	s bis m
(112)	109,9		107,0	
(310)	136,8	137,3	215,0	st
(022)	137,3		215,0	
(222)	192,0	—	2,6	—
(321)	198,4	—	0	—
(400)	218,9	219,0	13,4	s
(312)	219,4		53,6	
(330)	246,3	247,0	67,0	s bis m
(411)	253,2	254,5	198,0	st
(213)	254,2		198,0	
(420)	273,6	271,5	26,3	Koinzidenz mit *A* 3
(042)	301,5	301,4	70,0	s bis m
(332)	328,9	329,0	152,0	m
(004)	330,2		38,0	
(510)	355,7	—	0,82	—
(422)	356,2	—	1,64	—
(114)	357,6	—	0,82	—
(431)	362,6	—	0	—
(323)	363,6	—	0	—
(024)	384,9	384,1	9,7	ss
(521)	417,3	417,0	83,0	m
(413)	418,4		83,0	
(440)	437,8	440,8	5,8	s diffus
(512)	438,3		23,2	
(224)	439,6		11,6	
(530)	465,2	466,9	28,0	s bis m
(314)	467,0		56,0	
(600)	492,6	491,3	42,0	s bis m
(442)	520,4	—	0,52	—
(611)	527,0	—	0	—
(433)	527,8	—	0	—
(620)	547,2	547,1	6,8	s diffus
(523)	547,8		13,6	
(044)	549,1		6,8	
(062)	575,2	574,8 bis 583,4	39,3	m diffus
(334)	576,5		39,3	
(541)	581,5		61,8	
(523)	582,5		61,8	
(215)	584,4		61,8	

(Fortsetzung der Tabelle 3.)

(hkil)	$10^3 \sin^2 \Theta$ ber.	$10^3 \sin^2 \Theta$ beob.	Intensität ber.	Intensität geschätzt
(424)	603,8	604,0	17,8	s
(622)	629,8	627,7	45,8	s bis m
(631)	636,2	—	0	—
(710)	684,0	—	0,52	—
(550)	684,0	—	0,26	—
(514)	685,9	—	1,05	—
(613)	692,2	—	0	—
(325)	693,8	—	0	—
(640)	711,4	—	6,9	—
(006)	743,0	742—745	10,5	m diffus
(721)	745,6		65,8	
(543)	746,7		65,8	
(415)	748,6		65,8	
(712)	766,6	765,0	19,4	s diffus
(552)	766,6		9,7	
(444)	768,0		9,7	
(116)	770,4		9,7	
(730)	797,7	793,9	26,4	s bis m diffus
(642)	795,4		52,8	
(534)	794,0		52,8	
(026)	793,4		26,4	
(633)	801,4	—	0	—
(064)	822,8	821,4	89,0	s bis m

Legierungen mit 27,0; 20,0 und 18,5 At.-% Si ist jeweils neben einer zweiten Kristallart die Phase Zr_2Si anwesend. Infolge mangelnder Gleichgewichtseinstellung war jedoch eine homogene Zr_2Si-Probe nicht zu erhalten.

Die Auswertung einer Pulveraufnahme von der Legierung mit 20,0 At.-% Si, welche in der Hauptsache Zr_2Si enthält, führte eindeutig auf die *C* 16-Struktur. Daneben findet man noch die Linien eines *A* 3-Gitters. Im Falle der Probe mit 27,0 At.-% Si beobachtet man neben den Interferenzen von Zr_2Si noch diejenigen von Zr_5Si_3. Die Gitterkonstanten von Zr_2Si lassen sich aus Tabelle 3 zu:

$$a = 6{,}56_8\, kX \cdot E,$$
$$c = 5{,}36_1\, kX \cdot E$$

und

$$c/a = 0{,}81_6$$

ermitteln. Das Achsenverhältnis entspricht wie bei Ta_2Si einer hexagonalen Pseudosymmetrie und auch die berechneten Intensitäten stimmen für einen Parameter $x = 1/6$ sehr gut mit den geschätzten Werten überein.

Bei den Zr-reichsten Legierungen 16,5; 12,5; 10,0; 7,0 und 4,5 At.-% Si tritt jeweils eine *A* 3-Struktur in Erscheinung. Als weitere Phase erkennt

man den *C* 16- oder den *D* 8_8-Typ bzw. beide. Das *A* 3-Gitter ist gegenüber dem reinen Zirkonium wenig verändert und dürfte eher dem α-Zr-Mischkristall als einer Zr-reichen Phase (Zr_4Si) mit hexagonaler Überstruktur zukommen.

Unser aufrichtiger Dank für die Unterstützung bei diesen Untersuchungen gilt den Herren Dr. *R. Kieffer* und Dr. *F. Benesovsky* vom Metallwerk Plansee.

Über die papierchromatographische Trennung von Chlorphenolen und Chlorphenoxyessigsäuren[1].

Von

A. Siegel und K. Schlögl.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 20. Mai 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juni 1953.)

Die technisch wichtigen Chlorphenole können papierchromatographisch entweder als solche oder in Form geeigneter Derivate getrennt werden. Hierfür wurden sowohl die Chlorphenoxyessigsäuren als auch die Kupplungsprodukte mit diazotierter Sulfanilsäure (Azofarbstoffe) herangezogen, die sich beim Nachweis der freien Chlorphenole am Papier bilden, dann in geeigneter Weise auf ein anderes Chromatogramm übertragen und dort weiter aufgetrennt werden können.

Im Anschluß an eine Arbeit über die papierchromatographische Trennung von Phenolen[2] schienen auch die Möglichkeiten zur Trennung von Chlorphenolen von Interesse zu sein; dies um so mehr, da sowohl die Chlorphenole als auch die Chlorphenoxyessigsäuren größere technische Bedeutung besitzen und bei der Darstellung dieser Stoffe durch Chlorierung von Phenol bzw. Phenoxyessigsäure immer mit der Bildung von Gemischen verschieden hoch chlorierter Produkte sowie von verschiedenen Isomeren gerechnet werden muß. Es war nun zu erwarten, daß die Papierchromatographie einen einfachen und bequemen Weg ergeben würde, um ein Bild von der Zusammensetzung solcher Gemische zu erhalten.

Die von uns in dieser Hinsicht durchgeführten Untersuchungen erstreckten sich auf drei Methoden:

1. Papierchromatographie der freien Chlorphenole.
2. Überführung der Chlorphenole in Azofarbstoffe und deren papierchromatographische Trennung.
3. Überführung der Chlorphenole in Chlorphenoxyessigsäuren und deren papierchromatographische Trennung.

Über die hierbei eingehaltenen Versuchsbedingungen und die damit erzielten Resultate soll im folgenden berichtet werden.

[1] IV. Mitteilung über Papierchromatographie organischer Säuren. III. Mittlg.: *A. Siegel* und *K. Schlögl*, Mikrochem. **40**, 383 (1953).

1. Papierchromatographie der freien Chlorphenole.

Zum Unterschied von den methylsubstituierten Phenolen[2] zeigten die untersuchten chlorsubstituierten Phenole geringe Flüchtigkeit, so daß sie auch nach dem Trocknen des Chromatogramms in nachweisbarer Menge am Papier vorgefunden werden konnten; ihre papierchromatographische Trennung ist somit auch ohne vorherige Überführung in weniger flüchtige Derivate möglich. Eine Ausnahme von den untersuchten Verbindungen bildet nur das o-Chlorphenol, das, wahrscheinlich wegen zu hoher Flüchtigkeit, in den Chromatogrammen nicht mehr aufgefunden werden konnte.

Die Trennung der Chlorphenole wurde nach der für die absteigende Papierchromatographie üblichen Methode auf dem Papier Schleicher-Schüll 2043 a durchgeführt. Auf der Papiersorte 2043 b wurden in diesem Falle nur unwesentlich veränderte R_F-Werte erhalten. SS 2043 a bietet jedoch bei dem verwendeten Lösungsmittelgemisch (siehe unten) den Vorteil einer etwas rascheren Laufzeit (33 cm in etwa 18 Stdn.).

Von den verschiedenen untersuchten Lösungsmittelgemischen erwies sich für die Trennung der freien Chlorphenole ein Gemisch von 30 Vol.-Teilen Isoamylalkohol, 15 Teilen konz. wäßr. Ammoniak und 5 Teilen Wasser am geeignetsten, da es trotz der relativ hohen R_F-Werte (0,50 bis 0,90) eine hinlängliche Trennung bei genügender Schärfe der Flecke gewährleistet. Zusatz von Benzol erniedrigte zwar die R_F-Werte, die Flecke zeigten aber damit eine starke Tendenz, lange verwaschene Streifen zu bilden. Außerdem wirkt sich bei benzolhaltigen Gemischen die Tatsache unangenehm aus, daß sie sich selbst bei einer geringfügigen Erniedrigung der Raumtemperatur während des Laufens des Chromatogramms durch Entmischung unter Abscheidung von Wasser trüben.

Zum Nachweis der Chlorphenole am Papier verwendeten wir in erster Linie das bereits von *R. A. Evans, W. H. Parr* und *W. C. Evans*[3] angegebene Verfahren des Besprühens mit einer gesättigten Lösung von diazotierter Sulfanilsäure in Wasser-Äthanol (1 : 1) und Räuchern mit Ammoniak, wodurch es zur Bildung von Azofarbstoffen kommt. Dieses leicht zugängliche Reagens[4] hat neben seiner großen Empfindlichkeit auch noch den Vorteil, in verschiedenen Fällen auch eine Differenzierung der Farbe der einzelnen Flecke zu zeigen und somit eine weitere Identifizierung der vorliegenden Substanzen zu ermöglichen. Nicht nachweisbar nach diesem Verfahren sind jedoch Phenole, welche keine freien o- und p-Stellungen mehr besitzen, wie etwa das 2,4,6-Trichlor- und das Pentachlor-phenol. Es zeigte sich jedoch, daß verschiedene Dichlorphenole und die höher gechlorten Phenole — also auch die genannten,

[2] *K. Schlögl* und *A. Siegel*, Mikrochem. **40**, 202 (1953).
[3] Nature **164**, 674 (1949).
[4] Darstellung siehe: *F. Cramer*, Papierchromatographie, 2. Aufl., Verlag Chemie 1953, S. 89.

durch Kupplung mit Diazoniumsalzen nicht nachweisbaren Substanzen — analog den Säuren[2] eine Fluoreszenzlöschung von Umbelliferon- bzw. 4-Methylumbelliferonlösung[1] ergeben. Sie werden so nach Besprühen des Chromatogramms mit einer 0,02%igen Lösung von 4-Methylumbelliferon in Wasser-Äthanol (2 : 1), die mit einigen Tropfen wäßr. Ammoniak auf ein pH von etwa 8 gebracht wurde, unter der UV-Lampe als dunkle Flecke auf hellblau fluoreszierendem Grund sichtbar.

Es ist infolgedessen vorteilhaft, von den zu analysierenden Chlorphenolgemischen jeweils 2 Parallelchromatogramme laufen zu lassen und dann eines mit diazot. Sulfanilsäure und das andere mit 4-Methylumbelliferonlösung zu besprühen. Es können dann von den untersuchten Substanzen m-Chlor-, p-Chlor- und 2,4-Dichlorphenol als Azofarbstoffe, 2,4,6-Trichlor- und Pentachlorphenol durch die Fluoreszenzlöschung erkannt werden, während 2,5-Dichlor-, 2,6-Dichlor- und 2,4,5-Trichlorphenol auf beiden Chromatogrammen sichtbar sind.

Das Chromatogramm, das mit Methylumbelliferonlösung besprüht werden soll, muß vorher zur Entfernung des Ammoniaks gründlich getrocknet werden.

Die mit der beschriebenen Methode erhaltenen Ergebnisse sind aus Tabelle 1 zu ersehen. Die R_F-Werte stellen hierbei durchwegs Mittelwerte einer Reihe von Bestimmungen dar, welche keine größeren Schwankungen als $\pm$ 0,02 aufwiesen. Ein einheitlicher Verlauf der Änderung der R_F-Werte mit steigender Anzahl der Chloratome ist nicht festzustellen, da einerseits die untersuchten Dichlorphenole niedrigere R_F-Werte besitzen als die Monochlorphenole, aber anderseits das Pentachlorphenol einen höheren Wert als die Dichlorphenole zeigt.

Tabelle 1. R_F-Werte von Chlorphenolen und Derivaten. (Lösungsmittel und Papier siehe Text.)

Phenole	chromatographiert als					
	freie Chlorphenole			Azofarbstoffe		Phenoxyessigsäuren
	R_F	Nachweis[5]		R_F	Farbe[6]	R_F
Phenol	—	—	—	0,47	gelb	0,15
o-Chlor-	—	—	—	0,42	gelb	0,28
m-Chlor-	0,90	S	—	0,53	gelb	0,36
p-Chlor-	0,91	S	—	0,58	rot	0,33
2,4-Dichlor-	0,74	S	—	0,50	rot	0,50
2,5-Dichlor-	0,70	S	U	0,30	orange	0,48
2,6-Dichlor-	0,56	S	U	0,17	orange	0,49
2,4,5-Trichlor-	0,67	S	U	0,22	orange	0,60
2,4,6-Trichlor-	0,72	—	U	—	—	0,65
Pentachlor-	0,78	—	U	—	—	0,76

[5] S: diazotierte Sulfanilsäure, U: 4-Methyl-Umbelliferon.
[6] Nach Beräuchern mit Ammoniak.

2. Überführung der Chlorphenole in Azofarbstoffe und deren papierchromatographische Trennung.

Da bei der Papierchromatographie der freien Chlorphenole nicht in jedem Fall eine hinlängliche Trennung erzielt werden kann, schien es von Bedeutung zu sein, ein Verfahren ausfindig zu machen, das gestattet, die im Papierchromatogramm erhaltenen einzelnen Fraktionen weiter chromatographisch aufzutrennen. Eine Möglichkeit dazu besteht entweder in der bekannten Methode der zweidimensionalen Papierchromatographie oder aber im Übertragen der im 1. Chromatogramm vorgetrennten Substanzen auf ein weiteres eindimensionales Chromatogramm. Der Vorteil dieses zweiten Weges beruht einerseits darauf, daß er nicht die umfangreiche Apparatur der zweidimensionalen Papierchromatographie benötigt, und liegt anderseits darin, daß es so ermöglicht wird, vor dem 2. Chromatogramm die zu trennenden Verbindungen in manchen Fällen zu variieren und dadurch eine bessere Trennungsmöglichkeit zu schaffen.

Für diese Übertragung haben wir ein Verfahren ausgearbeitet, das an anderer Stelle eingehender beschrieben wird[7]. Es besteht darin, daß die Substanzflecke des ersten Chromatogramms ausgeschnitten und die so erhaltenen Papierausschnitte mit Hilfe von 2 durch Gummiringe zusammengehaltenen Glasstreifen an die Startlinie eines zweiten Papierstreifens angepreßt werden. Beim Durchlaufen des Lösungsmittels werden die Substanzen aus den Papierflecken so mitgenommen, als ob sie in der üblichen Weise direkt auf das Chromatogramm aufgebracht worden wären.

Dieses Verfahren konnte nun mit gutem Erfolg auch zur papierchromatographischen Trennung von Chlorphenolen in folgender Weise herangezogen werden: Die durch das Besprühen mit einer Lösung von Sulfanilsäure und Beräuchern mit Ammoniak auf dem ersten Chromatogramm erhaltenen Azofarbstoff-Flecke werden in der beschriebenen Weise ausgeschnitten und auf ein zweites Chromatogramm aufgebracht. Auf diesem können nun die so übertragenen Azofarbstoffe mit einem geeigneten Lösungsmittel chromatographiert werden. Man kann damit einerseits vorher nicht getrennte Komponenten des Gemisches auftrennen und anderseits erhält man für jedes Chlorphenol einen 2. R_F-Wert, wodurch dessen Identifizierung wesentlich erleichtert bzw. in manchen Fällen überhaupt erst ermöglicht wird.

Die papierchromatographische Trennung von Phenolen in Form ihrer Kupplungsprodukte mit Diazoniumsalzen wurde bereits von *Wen-Hua Chang*, *R. L. Hossfeld* und *W. M. Sandstrom*[8] beschrieben. Zum Unterschied von diesen Autoren verwendeten wir das homogene Lösungsmittelgemisch n-Butanol-Äthanol-Wasser (25 : 15 : 5 Vol.-Teile), das sich für die Trennung der vorliegenden Azofarbstoffe sehr gut eignete. Die

[7] *K. Schlögl* und *A. Siegel*, Z. physiol. Chem. **292**, 263 (1953).

[8] J. Amer. Chem. Soc. **74**, 5766 (1952). — Siehe auch *R. L. Hossfeld*, ebenda **73**, 852 (1951).

R_F-Werte (siehe Tabelle 1) auf dem Papier Schleicher-Schüll 2043 b (rauh) liegen in einem günstigen Bereich (0,17 bis 0,60), sind gut reproduzierbar und lassen im wesentlichen sowohl Trennungen von Chlorphenolen mit verschiedenem Chlorgehalt als auch von Isomeren zu.

Allerdings ist festzustellen, daß bei Anwesenheit größerer Azofarbstoffmengen die Flecke etwas zu „Schwanzbildung" neigen. Dieses Übel läßt sich jedoch leicht vermeiden, indem man aus dem ersten Chromatogramm bei intensiven Farbstoff-Flecken nur sehr kleine Ausschnitte auf das zweite Chromatogramm überträgt. Die Laufgeschwindigkeit des erwähnten Lösungsmittelgemisches auf SS 2043 b beträgt etwa 35 cm in 14 Stdn.

Es ist selbstverständlich auch möglich, aus Phenolgemischen ohne vorhergehende papierchromatographische Trennung direkt die Azofarbstoffe zu bilden und zur Chromatographie zu bringen. Auf diese Weise kann auch das o-Chlorphenol, das, wie erwähnt, auf dem Chromatogramm von freien Chlorphenolen nicht nachweisbar ist, aufgefunden werden. Doch auch für diese Variante ist die Anwendung des Übertragungsprinzips von Vorteil; denn es ist auf diese Weise unnötig, die Azofarbstoffe in Substanz darzustellen. Es genügt vielmehr, auf einem Filterpapierstreifen einen Tropfen der Lösung der zu untersuchenden Chlorphenole aufzubringen — wofür wenige γ Substanz genügen — und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels den Papierstreifen mit der diazot. Sulfanilsäurelösung zu besprühen und mit Ammoniak zu räuchern. Die so erhaltenen Farbstoff-Flecke werden dann ausgeschnitten, in der beschriebenen Weise übertragen und chromatographiert.

Ob es vorteilhafter ist, die nach Chromatographie der freien Chlorphenole erhaltenen Azofarbstoffe zu chromatographieren oder die Azofarbstoffe aus dem ursprünglichen Gemisch darzustellen, hängt natürlich von der Zusammensetzung des zu analysierenden Gemisches ab. In Zweifelsfällen können beide Wege beschritten werden, wodurch die Zuordnung der einzelnen Flecke der Chromatogramme erleichtert wird.

3. Papierchromatographische Trennung der Chlorphenoxyessigsäuren.

In Analogie zu dem früher[2] beschriebenen Verfahren zur papierchromatographischen Trennung von Phenolen als Phenoxyessigsäuren untersuchten wir auch die Möglichkeit zur Trennung von Chlorphenolen als Chlorphenoxyessigsäuren. Diese Untersuchungen schienen auch insofern von Interesse, als die Chlorphenoxyessigsäuren Hauptbestandteile verschiedener Unkrautbekämpfungsmittel darstellen und somit größere technische Bedeutung besitzen.

Die Darstellung der Chlorphenoxyessigsäuren aus den Chlorphenolen wurde zunächst durch Umsetzung mit Chloressigsäure in alkalischer Lösung durchgeführt[2]. Hierbei zeigte sich jedoch, daß auf diese Weise besonders die höher chlorierten Phenole nicht quantitativ in die Phenoxyessigsäuren übergeführt werden können. Wohl aber gelang eine praktisch quantitative

Umsetzung durch Reaktion der Chlorphenole mit Bromessigester unter folgenden Bedingungen: Das Chlorphenol oder Chlorphenolgemisch wird in Natriumäthylatlösung gelöst und mit der entsprechenden molaren Menge von Bromessigsäure-äthylester 2 bis 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Erhitzen mit 2 n NaOH verseift. Durch Ansäuern werden die gebildeten Chlorphenoxyessigsäuren ausgefällt.

Die zu untersuchenden Chlorphenoxyessigsäuren bzw. die aus den Chlorphenolen auf die geschilderte Weise erhaltenen Verbindungen wurden nach dem für die Papierchromatographie von Aryloxyessigsäuren beschriebenen Verfahren[2] chromatographiert.

Lösungsmittelgemisch: Isoamylalkohol-konz. Ammoniak-Wasser (30:15:5). Papier: Schleicher-Schüll 2043 a, das auch hier wieder wegen der größeren Wanderungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels gegenüber SS 2043 b gewählt wurde; die R_F-Werte liegen auf beiden Papiersorten ähnlich.

Die erhaltenen R_F-Werte (siehe Tabelle 1) zeigen, daß analog den methylsubstituierten Phenoxyessigsäuren[2] eine Erhöhung mit steigender Anzahl der Substituenten, also im vorliegenden Falle der Chloratome, eintritt.

Es ist also auf diese Weise möglich, eine glatte Trennung eines vorliegenden Gemisches in Fraktionen mit verschiedener Chloratomanzahl zu erreichen. Eine Trennung von Isomeren hingegen dürfte auf diesem Wege nur in Ausnahmefällen — etwa bei o-, m- und p-Chlorphenol — durchführbar sein.

Da bei technischen Chlorphenol- und Chlorphenoxyessigsäuregemischen auch mit der Anwesenheit von alkylsubstituierten Homologen gerechnet werden muß — wenn zur Darstellung kein homologenfreies Phenol verwendet wurde — ist es zweckmäßig, festzustellen, wieweit im Chromatogramm der Phenoxyessigsäuren aufgefundene Flecke auf solche Alkylhomologe zurückzuführen sind. Zu diesem Zwecke kann das vorliegende oder aus Chlorphenolen gewonnene Gemisch der Phenoxyessigsäuren in Alkohol mit Palladium-Calciumcarbonat-Katalysator[9] hydriert werden. Dabei wird das gesamte aromatisch gebundene Chlor durch Wasserstoff ersetzt. Das so erhaltene Hydrierungsprodukt wird nun nach der beschriebenen Methode chromatographiert. Werden dabei neben der unsubstituierten Phenoxyessigsäure auch noch andere Flecke erhalten, so deuten diese auf einen Gehalt an alkylsubstituierten Homologen hin.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Methoden zur papierchromatographischen Trennung von Chlorphenolen und Chlorphenoxyessigsäuren wurden auch an technischen Gemischen erprobt und lieferten — vor allem durch Kombination der drei erwähnten Möglichkeiten — weitgehende Aufschlüsse über die Zusammensetzung der untersuchten Proben.

Diese Arbeit entstand auf Anregung und mit Unterstützung der Österreichischen Stickstoffwerke A. G., Linz, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

[9] *M. Busch* und *H. Stöve*, Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 1063 (1916).

Röntgenographische Untersuchungen im System: Platin-Quecksilber[1].

Von

E. Bauer, H. Nowotny und A. Stempfl.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 5. Mai 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juni 1953.)

Das System Pt—Hg wird an Legierungen, welche bei 450 bzw. 200° C in abgeschlossenen Glasampullen hergestellt wurden, über den gesamten Konzentrationsbereich röntgenographisch untersucht und die auftretenden intermetallischen Phasen festgelegt.

Bei 450° C nimmt Platin bis 18,5 At.-% Hg als Mischkristall auf. Darauf folgt die im $L1_0$-Typ kristallisierende δ-Phase (PtHg). Bei etwa 65 At.-% Hg liegt eine weitere tetragonale Phase $PtHg_2$, deren Struktur sich aus der Zelle von δ durch Ausfall der Pt-Basisatome ableiten läßt. Kristallchemisch bildet sie einen Übergang zwischen dem $C1$- und dem $C16$-Typ. Ferner findet man eine Verbindung $PtHg_4$ mit einer kubisch-raumzentrierten Elementarzelle. Ihre Struktur wurde aufgeklärt.

Im Gegensatz zu *J. N. Plaksin* und *N. A. Souvorovskaja*[2] konnten wir weder bei 25, noch bei 40 At.-% Hg intermetallische Phasen feststellen.

Die Ähnlichkeit von Pt—Hg mit den von uns bisher studierten Systemen[3] zeigt sich in dem ausgedehnten Pt-Mischkristallbereich sowie im Auftreten der δ-Phase. Ferner findet man in allen Systemen bei etwa 75 bis 80 At.-% B-Metall kubisch-raumzentrierte Überstrukturen; doch fällt bei Pt—Hg im Vergleich zu den anderen Systemen von Pt bzw. Pd mit den Metametallen der 2b-Gruppe auf, daß dieses Paar keine *Hume-Rothery*-γ-Phase enthält.

---

[1] Vgl. kurze Mitteilung, Mh. Chem. 84, 211 (1953).

[2] *Gmelins* Handbuch der anorganischen Chemie, Die Legierungen der Platinmetalle (Os, Ir, Pt), Teil A, Lief. 6, 1951, S. 752.

Die im *Gmelin*[2] zusammengefaßten Arbeiten über dieses System beschreiben hauptsächlich die Herstellung Pt—Hg-Legierungen. *J. N. Plaksin* und *N. A. Souvorovskaja* kamen auf Grund thermischer und röntgenographischer Untersuchungen zu einem Zustandsdiagramm, nach dem drei intermediäre Phasen mit der ungefähren Zusammensetzung: Pt_3Hg, Pt_2Hg und PtHg auftreten sollen. Alle drei Verbindungen bilden sich inkongruent bei Temperaturen von 486, 236 und 159° C. Die Löslichkeit von Hg in Pt wird mit 23 At.-% Hg angegeben. Eine Auswertung der Röntgenogramme wurde nicht durchgeführt.

Die Herstellung der von uns untersuchten Pt—Hg-Legierungen erfolgte durch Verreiben von Pt-Mohr mit Hg und nachträgliches mehrstündiges Tempern in evakuierten Glasampullen bei etwa 450 bzw. 200° C[2]. Zur Homogenisierung wurden die so erhaltenen Proben zerkleinert, gemischt und wie eben beschrieben nochmals wärmebehandelt. Auf diese Weise stellten wir Legierungen von 5 bis 95 At.-% Hg, in Abständen von 5 zu 5 At.-%, her. Diese sind bis zu Gehalten von etwa 85 At.-% Hg pulverförmig, von grauschwarzer Farbe und werden mit steigendem Hg-Gehalt weicher. Von etwa 90 At.-% Hg an sind sie teigig und metallisch glänzend.

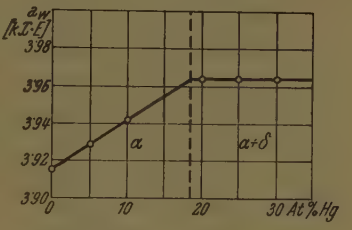


Abb. 1. Verlauf der Gitterkonstante im α-Mischkristallbereich. Proben bei 450° C wärmebehandelt.

Zur röntgenographischen Untersuchung wurden Pulveraufnahmen mit Cu—K- bzw. Cu—Kα-Strahlung gemacht.

Der α-Bereich für die bei 450° C getemperten Legierungen erstreckt sich, wie aus dem Verlauf der Gitterkonstanten des Pt-Mischkristalls folgt (Abb. 1), bis 18,5 At.-% Hg. Die Zunahme der Gitterkonstanten ist geringer, als man nach dem Additivitätsgesetz berechnet. Auf den α-Mischkristallbereich folgt ein heterogenes Gebiet: $\alpha + \delta$, das sich röntgenographisch bis etwa 35 At.-% Hg eindeutig nachweisen läßt.

Proben über 40 At.-% Hg enthalten neben $\alpha + \delta$ in wechselnder Menge die nächst Hg-reichere Phase $PtHg_2$, was auf eine nicht völlige Gleichgewichtseinstellung schließen läßt. Erfahrungsgemäß bietet aber die Herstellung der Legierungen mittlerer Konzentrationen wegen der relativ großen Menge an leicht siedendem B-Metall einerseits und der schon hohen Reaktionstemperaturen andrerseits größere Schwierigkeiten als solcher mit höherem oder geringerem Hg-Gehalt. Trotzdem ist wahrscheinlich, daß bei niedrigen Temperaturen ein Zerfall der δ-Phase in $\alpha + PtHg_2$ eintritt, wofür die Änderung der Röntgenogramme von sowohl bei 450 wie bei 200° C getemperten Proben spricht.

Die δ-Phase (PtHg) entspricht vollkommen der analogen Phase in den Systemen von Pd—Zn (Cd, Hg) bzw. Pt—Zn (Cd)[3] und ist mit der $L\,1_0$-Struktur isotyp. Die Auswertung der Pulveraufnahme einer Legierung von 49,3 At.-% Hg wird in Tabelle 1 gegeben. Die Gitterkonstanten betragen: $a = 4{,}19_3\ \mathrm{k}\,X \cdot E$, $c = 3{,}81_7\ k\,X \cdot E$, $c/a = 0{,}910$. Der Homogenitätsbereich ist zumindest bei tiefen Temperaturen im Gegensatz zu den δ-Phasen bei Pd (Pt)—Zn (Cd) sehr schmal. Dies folgt aus der Tatsache, daß kein Röntgenogramm von Proben mit 30 bis 60 At.-% Hg völlig reines δ zeigte. Es ist anzunehmen, daß erst bei höheren Temperaturen Pt bzw. Hg in δ aufgenommen wird.

Zwischen 50 und 65 At.-% Hg fanden wir ein heterogenes Gebiet: $\delta + \xi$. Die ξ-Phase entspricht einer ungefähren Zusammensetzung $PtHg_2$; ihr Pulverdiagramm kann man tetragonal mit: $a = 4{,}67_8\ k\,X \cdot E$, $c = 2{,}90_7\ k\,X \cdot E$ und $c/a = 0{,}621$ indizieren, siehe Tabelle 2. Die Auswertung geschieht für eine Probe mit 64,5 At.-% Hg; sie führt für 1 Formelgewicht $PtHg_2$ in der Elementarzelle auf eine Röntgendichte von $\varrho_{\text{röntg.}} = 15{,}6$ g/ccm in guter Übereinstimmung mit dem interpolierten Wert. Wegen der Feinteiligkeit sowie stets vorhandener Quecksilberhäute lieferte die übliche Pyknometerbestimmung in der Regel zu geringe Werte.

Als Raumsystem kommt D_{4h}^1 in Frage mit den Punktlagen: Pt in 000 und 2 Hg in $\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}$ und $0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$. Diese Anordnung kann allerdings wegen des fast gleichen Streuvermögens von Pt und Hg von einer statistischen Verteilung über diese Plätze nicht unterschieden werden. Die Intensitätsrechnung steht mit der Annahme einer derartigen Struktur vollkommen im Einklang (Tabelle 2).

Zwischen dem Gittertyp von $PtHg_2$ und der δ-Phase besteht eine nahe Verwandtschaft; werden nämlich die basiszentrierenden Pt-Atome im $L\,1_0$-Typ fortgelassen, so kommt man zwangsläufig zur Elementarzelle der ξ-Phase. Damit entsteht natürlich eine beträchtliche Abnahme des Achsenverhältnisses c/a beim Übergang von δ nach ξ.

Anderseits steht $PtHg_2$ hinsichtlich des Aufbaus sowohl dem $C\,1$- wie auch dem $C\,16$-Typ nahe, was kristallchemisch durchaus plausibel ist, da mehrere TX_2-Phasen (T = Platinmetall, X = B-Metall) in $C\,16$-ähnlichen Strukturen kristallisieren[4]. Das besonders einfache $PtHg_2$-Gitter stellt einen Übergangstyp zwischen der $C\,1$- und der $C\,16$-Struktur dar. Betrachtet man die Schichten der B- und T-Atome als

[3] *H. Nowotny, A. Stempfl* und *H. Bittner*, Mh. Chem. **82**, 949 (1951). — *H. Nowotny, E. Bauer* und *A. Stempfl*, ibid. **82**, 1086 (1951). — *H. Nowotny, E. Bauer, A. Stempfl* und *H. Bittner*, ibid. **83**, 221 (1952). — *H. Bittner* und *H. Nowotny*, ibid. **83**, 287 (1952).

[4] *U. Rösler* und *K. Schubert*, Z. Metallkunde **42**, 395 (1951).

Tabelle 1*. Auswertung einer Pulveraufnahme mit Intensitätsrechnung für PtHg, Cu—K-Strahlung.

Index	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{gef}$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{ber}$	Int.$_{gef}$	Int.$_{ber}$
001	—	40,5	—	0,0
110	—	67,2	—	0,0
β (111)	87,5	87,6	ms	—
111	107,6	107,8	sst	20,9
β (002)	134,9	133,0	st	—
200		134,4		7,5
002	162,9	162,2	mst	2,7
201	170,0	175,0	ss	0,0
β (220)	219,7	220,0	ss	—
112	—	229,4	—	0,0
β (202)	241,7	242,2	s	—
220	269,9	268,8	mst	2,5
202	296,6	296,6	st	4,2
β (311)	307,9	307,5	ms	—
221	—	309,4	—	0,0
310	—	336,0	—	0,0
β (222)	352,2	352,2	ms	—
003	—	365,0	—	0,0
311	377,4	376,6	st	5,7
222	432,1	431,0	st	2,3
113		432,2		2,3
312	—	498,2	—	0,0
203	—	499,4	—	0,0
β (331)	526,2	527,0	ss	—
β (004)				
400	540,1	537,6	ms	0,9
β (420)	554,9	550,0	ss	—
β (402)	571,3	571,0	s	—
β (313)				
401	—	578,2	—	0,0
330	—	604,8	—	0,0
223	—	633,8	—	0,0
331	646,2	645,4	mst	1,5
004		648,8		0,5
420	672,7	672,0	mst	1,6
β (422)	680,0	680,0	s	—
402	701,0	699,8	st	1,6
313		701,0		3,3
421	—	712,6	—	0,0
114	—	716,0	—	0,0
β (511)	748,5	746,0	ss	—
β (224)				

* Abkürzungen für die Tabellen 1 bis 3:

ss = sehr schwach, mst = mittelstark,
ms = mittelschwach, st = stark,
s = schwach, sst = sehr stark.
m = mittel,

(Fortsetzung der Tabelle 1.)

Index	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{ges}$	$10^3 \cdot \sin^2 \Theta_{ber}$	Int.$_{ges}$	Int.$_{ber}$
332	—	767,0	—	0,0
204	782,5	783,2	mst	1,9
422	834,6	834,2	st	4,3
510	—	873,6	—	0,0
403	—	902,6	—	0,0
511	915,0	914,2	st	6,2
224		917,6		3,1
333	968,6	969,8	ms	4,9

Bauelemente, so findet man im $C\,1$-Typ (z. B. $PtSn_2$) eine Folge: T B B T B B T . . ., wobei die B-Atome zweier aufeinanderfolgender Schichten übereinander liegen. Im $C\,16$-Typ befindet sich dagegen zwischen jeder B-Schicht eine Lage von T-Atomen. Außerdem sind die B-Atome zweier aufeinanderfolgender Schichten gegeneinander verdreht (B'), so daß erst jede zweite Schicht mit der ursprünglichen identisch wird: B T B' T B T B' T . . . Zwei Übergangstypen sind somit zwischen $C\,1$ und $C\,16$ möglich. Einmal kann die Schichtfolge von $C\,1$ mit den verschränkten Koordinationswürfeln des $C\,16$-Typs kombiniert sein: T B B' T B B' T . . ., was in $PtPb_4$ realisiert ist[4], zum anderen kann die Schichtfolge von $C\,16$ erhalten bleiben, die Verschränkung der Koordinationswürfel aber wegfallen: T B T B T B T . . . Eine solche Anordnung der Atome besitzt $PtHg_2$ (Abb. 2). Noch stärker kommt diese Übergangsstellung zum $C\,1$-Gitter zum Ausdruck, wenn man berücksichtigt, daß tetragonal verzerrte $C\,1$-Strukturen existieren, wie z. B. die metastabile Aushärtungsphase ($CuAl_2$) im System Al—Cu. $PtHg_2$ erfährt bei tiefen Temperaturen (200° C) gegenüber den ähnlich zusammengesetzten Verbindungen in den Systemen: Pd—Zn, Pd—Cd und Pt—Zn weder eine Umwandlung noch einen Zerfall. Ein homogener Bereich dieser Phase konnte nicht nachgewiesen werden.

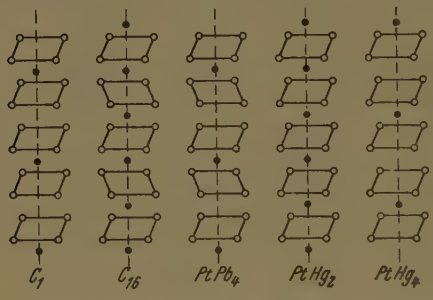


Abb. 2. Darstellung der mit den $C\,1$- bzw. $C\,16$-Strukturen verwandten Gitter. (Schema nach *Rösler* und *Schubert*.) *T*-Metall, *o B*-Metall.

Auf die ξ-Phase folgt das heterogene Gebiet: $\xi + \beta$. Der Kristallart β kann etwa die Formel $PtHg_4$ zugeschrieben werden. Sie besitzt eine kubisch-raumzentrierte Struktur (Tabelle 3). Die Gitterkonstante beträgt $a_w = 6{,}17_4\,kX \cdot E$. Demnach müssen in der Elementarzelle

Tabelle 2. Auswertung und Intensitätsrechnung für $PtHg_2$ Cu—K-Strahlung.

Index	$10^3 . \sin^2 \Theta_{gef}$	$10^3 . \sin^2 \Theta_{ber}$	Int.$_{gef}$	Int.$_{ber}$
β (100)	21,8	22,2	ss	—
100	27,2	27,0	m	11,4
110	54,5	54,0	ms	7,1
001	70,5	69,9	s	2,7
β (101)	79,9	79,6	ss	—
β (200)	88,9	88,1	s	—
101	97,6	96,9	ms	5,9
β (111)	101,2	101,0	ms	—
200	108,7	108,0	st	23,4
111	123,8	123,9	sst	76,3
210	135,5	135,0	s	3,6
201	178,6	177,9	s	2,6
β (220)		178,0		—
211	206,1	204,9	s	3,6
220	217,5	216,0	m	8,7
300	241,0	243,0	ss	0,7
310	273,0	270,0	ss	1,3
β (311)	279,3	275,8	ms	—
002		279,6		2,6
221	287,1	285,9	ss	1,2
102	306,2	306,6	ss	1,0
301	314,2	312,9	s	0,9
β (202)		316,0		—
112	333,1	333,6	ss	1,0
311	338,9	339,9	st	15,3
320	352,2	351,0	ss	0,7
202	387,5	387,6	m	6,1
β (401)	403,7	405,0	ss	—
β (222)				
212	414,9	414,6	s	1,2
321	423,5	420,9	s	1,2
400	433,9	432,0	ms	2,6
β (420)	442,5	441,5	ss	—
410	461,6	459,0	ss	0,7
330	—	486,0	—	0,2
222	496,5	495,6	m	4,4
401		501,9		0,5
302	523,6	522,6	ss	0,4
411	528,8	528,9	ss	0,9
420	541,0	540,0	m	4,1
312	548,8	549,9	ss	0,9
β (500)	555,7	553,0	m	—
331		555,9		4,0
β (402)	576,5	579,0	ss	—
421	606,5	609,9	ss	0,9
003	628,6	629,1	s	0,1
β (511)		630,0		—
322		630,6		0,9

(Fortsetzung der Tabelle 2.)

Index	$10^3 . \sin^2 \Theta_{ges}$	$10^3 . \sin^2 \Theta_{ber}$	Int.$_{ges}$	Int.$_{ber}$
103	652,9	656,1	ss	0,4
β (422)	668,5	667,0	ss	—
500	678,4	675,0	m	0,2
430		675,0		0,4
113		683,1		4,5
510	—	702,0	—	0,4
402	710,5	711,6	m	3,8
β (313)	731,7	731,0	s	—
203	736,3	737,1	s	0,5
412		738,6		0,8
501	743,2	744,4	s	0,4
431				0,8
213	761,3	764,1	s	0,9
332		765,6		0,4
511	772,3	771,9	mst	8,5
520	—	783,0	—	0,5
β (531)	804,4	806,0	ss	—
422	817,4	819,6	st	8,3
223	—	845,1	—	0,6
521	852,3	852,9	s	1,1
440	865,7	864,0	ms	2,7
303		872,1		0,6
313	895,1	899,1	st	12,7
530	—	918,0	—	0,9
441	—	933,9	—	0,9
502	952,0	954,6	s	1,0
432				1,9
600	970,1	972,0	ms	5,7
323	978,6	980,1	ss	2,9
531	~985	987,9	mst	32,0

2 Formelgewichte enthalten sein. Wie aus Tabelle 3 hervorgeht, stimmen die beobachteten und berechneten Intensitäten in befriedigender Weise überein, wenn man in der Raumgruppe O^5 für die Pt-Atome die Punktlage $2\,a$ annimmt und die Hg-Atome auf $8\,c$ verteilt. Ein teilweiser statistischer Austausch der Pt-Atome mit Lückenplätzen $\left(\frac{1}{2}00,\ 0\,\frac{1}{2}\,0,\ 00\,\frac{1}{2},\ \frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0,\ \frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}\right.$ und $\left.0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\right)$ in Richtung auf einen $L\,2_1$-Typ (AB_3) ist auf Grund von Intensitätsberechnungen nicht möglich. Der neue Strukturtyp weist wiederum eine Verwandtschaft mit $PtPb_4$ auf, wobei in diesem der B-Metallwürfel (siehe Abb. 2) gegenüber der Anordnung in $PtHg_4$ verschränkt ist. Außerdem ist das T-Gitter nicht raumzentriert, sondern basiszentriert und daher im Grad der Symmetrie erniedrigt (tetragonal). Im Vergleich zur $C\,1$-Struktur besteht die

Tabelle 3. Auswertung und Intensitätsrechnung für $PtHg_4$, Cu—K-Strahlung, mit Ni gefiltert.

Index	$10^3 . \sin^2 \Theta_{gef}$	$10^3 . \sin^2 \Theta_{ber}$	Int.$_{gef}$	Int.$_{ber}$
110	31,4	31,0	s	1,4
200	62,3	62,0	mst	3,0
211	94,0	93,0	s bis ss	0,5
220	123,8	124,0	sst	6,4
310	155,8	155,0	s bis ss	0,4
222	187,4	186,0	s	0,8
321	219,0	217,0	s bis ss	0,4
400	248,5	248,0	m	1,1
411	279,3	279,0	ss	0,14
330				0,07
420	311,1	310,0	m	1,1
332	342,2	341,0	ss	0,1
422	373,1	372,0	st bis mst	2,2
510	402,0	403,0	s	0,08
431				0,16
521	466,0	465,0	ss	0,1
440	497,4	496,0	m bis ms	0,75
530	527,0	527,0	s bis ss	0,05
433				0,05
600	559,2	558,0	m bis ms	0,12
442				0,48
611	590,3	589,0	s bis ss	0,05
532				0,10
620	621,0	620,0	mst	1,3
541	647,9	651,0	ss	0,1
622	682,4	682,0	ms	0,5
631	712,1	713,0	ss	0,1
444	743,9	744,0	ms	0,5
710	772,3	775,0	s	0,06
550				0,08
543				0,12
640	805,1	806,0	ms	0,6
721	836,5	837,0	s	0,12
633				0,06
552				0,06
642	866,3	868,0	sst	3,8
730	—	899,0	—	0,08
732	958,9	961,0	mst bis m	0,27
651				0,27

gleiche Anordnung für die B-Atome, doch bilden die T-Atome im *C* 1-Typ ein flächenzentriertes, im $PtHg_4$-Typ aber ein raumzentriertes Gitter.

Wir vermuten, daß das von *R. Brill* und *W. Haag*[5] hergestellte

[5] *R. Brill* und *W. Haag*, Z. Elektrochem. 38, 211 (1932); inzwischen hat sich diese Vermutung als richtig herausgestellt, vgl. *F. Lihl* und *H. Nowotny*, Z. Metallkunde, im Druck.

Ni-Amalgam mit etwa 8,8% Ni, entsprechend einer Formel $NiHg_{3-4}$, isotyp mit obiger Struktur ist. Die Autoren fanden eine kubisch-raumzentrierte Zelle mit $a_w = 3{,}00_1\, kX \cdot E$, deren Gitterkonstante zu verdoppeln sein würde. Jedenfalls läßt sich das dort wiedergegebene Diagramm auf diese Weise bezüglich Lage und Intensitäten der Linien ohne Schwierigkeiten deuten. Ebenso dürfte die von *R. E. Rundle* und *A. S. Wilson*[6] angegebene Phase UHg_4 mit $PtHg_4$ isotyp sein.

Die Röntgenogramme, welche das Linienmuster der β-Phase enthalten, lassen keinerlei Änderung der Gitterkonstante feststellen, so daß auch für diese Verbindung nur ein ganz schmaler homogener Bereich anzunehmen ist.

An die β-Phase schließt bei den untersuchten Temperaturen das heterogene Gebiet: β + Hg (gesättigt an Pt) an. Bei Legierungen mit 85,90 und 95 At.-% Hg beobachtet man daher im Pulverdiagramm neben den Interferenzen von β die für Flüssigkeiten charakteristischen verwaschenen Reflexe.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, der Fa. Dr. *Th. Bauer*, Scheideanstalt Wien, für die Unterstützung dieser Arbeit zu danken.

[6] *R. E. Rundle* und *A. S. Wilson*, Acta Cristallogr. (London) **2**, 148 (1949).

Alkaligermanate vom Typ $MH_3Ge_2O_6$.

Von

H. Nowotny und **A. Wittmann.**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 8. Mai 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juni 1953.)

Sämtliche dem $NH_4H_3Ge_2O_6$ analogen Alkaligermanate werden durch Hydrolyse der Metagermanate und zum Teil hydrothermal hergestellt. Die röntgenographische Untersuchung ergibt Isotypie aller Verbindungen. Die Gitterkonstanten werden ermittelt. Beim Erhitzen geht $MH_3Ge_2O_6$ in das Tetragermanat $M_2Ge_4O_9$ über.

Bei unserer Arbeit über Germanate[1] stellten wir unter anderem eine Verbindung dar, welcher die Bruttoformel $NH_4H_3Ge_2O_6$ zugeordnet werden konnte. Dieses Ammoniumgermanat fällt als feinkristallines Pulver an und zeigt ein gut durchgebildetes Röntgenogramm. Auf Grund von Pulveraufnahmen wurde eine einfach kubische Elementarzelle ermittelt. Die Verbindung weist eine beträchtliche Stabilität auf, was überraschend ist, da z. B. Ammoniumsilikate bisher gar nicht dargestellt werden konnten. Die obige Formulierung wurde gewählt, einerseits weil die vollkommene Strukturaufklärung von „$SrGeO_3 \cdot H_2O$" den Beweis erbrachte, daß es sich dabei um ein saures Orthogermanat SrH_2GeO_4 handelt und andrerseits mit Rücksicht auf das analoge Verhalten solcher Germanate zu den Silikathydraten, bei denen *E. Thilo*[2, 3] das Auftreten saurer Verbindungen festgestellt hat. Allerdings besteht auch noch die Möglichkeit einer teilweisen Hydratbildung, wie etwa $MHGe_2O_5 \cdot H_2O$. Bei dem oben angeführten Ammoniumgermanat war im übrigen — ähnlich wie bei β-Al_2O_3 — eine durch wechselnde Mengen an Alkali stabilisierte Modifikation des GeO_2 nicht auszuschließen. Es

[1] *H. Nowotny* und *G. Szekely*, Mh. Chem. **83**, 568 (1952).

[2] Vgl. etwa *E. Thilo*, *H. Funk* und *E. M. Wichmann*, Abh. dtsch. Akad. Wiss. Berlin, math. u. allg. naturwiss. Kl., Jg. 1950, Nr. 4.

[3] *E. Thilo*, Z. anorg. Chem. **267**, 76 (1951).

gelang nun tatsächlich sämtliche Alkaliverbindungen von diesem Typ darzustellen.

Das entsprechende $NaH_3Ge_2O_6$ erhielten wir auf verschiedene Weise. Geht man erstens von dem beschriebenen Natriumgermanat-Hydrat[1] ($Na_2GeO_3 \cdot 7\,H_2O$ bzw. $Na_2H_2GeO_4 \cdot 6\,H_2O$) aus und behandelt seine wäßrige Lösung auf dem Wasserbade, so scheidet sich zunächst in Form sehr feiner Teilchen (milchige Suspension), sodann in feinkristalliner Form $NaH_3Ge_2O_6$ aus. Zweitens bekommt man diese Verbindung auch ausgehend von Natriummetagermanat, das unmittelbar durch Zusammenschmelzen von Na_2CO_3 bzw. NaOH und GeO_2 gewonnen wurde. Die Bildung des sauren Germanates geht gemäß einer Hydrolyse:

$$2\,Na_2GeO_3 + 3\,H_2O \rightleftarrows NaH_3Ge_2O_6 + 3\,Na^+ + 3\,OH^-$$

vor sich. Schließlich kommt man zu einem solchen Alkaligermanat auch mit Hilfe der hydrothermalen Synthese. Wir lehnten uns dabei an die seinerzeit von *P. Niggli* und *G. W. Morey*[4, 5] sowie *W. Pukall*[6] beim Studium von Alkalisilikaten benutzte Methodik an. Im Falle des Kaliumgermanates wurden 2 g erschmolzenes K_2GeO_3 mit 0,5 ml Wasser auf zirka 200° C erhitzt und 6 Stdn. bei dieser Temperatur belassen. Nach Abschrecken erhält man eine glasharte Masse. Das Röntgenogramm des hydrothermalen Produktes ist vollkommen identisch mit den Aufnahmen des nach anderen Verfahren hergestellten $KH_3Ge_2O_6$.

Eine weitere Stütze für die Zusammensetzung kann dadurch erbracht werden, daß das bei rund 800° C geglühte Alkaligermanat $MH_3Ge_2O_6$ gemäß:

$$2\,MH_3Ge_2O_6 \rightleftarrows M_2Ge_4O_9 + 3\,H_2O$$

in ein Tetragermanat übergeht. Es wurde deshalb durch Zusammenschmelzen von K_2O und GeO_2 im Verhältnis 1 : 4 das gut kristallisierte, stabile K-Tetragermanat hergestellt, dessen Existenz bereits von *R. Schwarz* und *M. Lewinsohn*[7] auf Grund der thermischen Analyse des Systems K_2O—GeO_2 nachgewiesen wurde. Wir fanden in vollkommener Übereinstimmung mit den Daten der genannten Verfasser den Schmelzpunkt bei 1025 ± 5° C und eine Dichte von 4,13 g/ccm. Die Röntgenogramme von diesem K-Tetragermanat und dem entwässerten $KH_3Ge_2O_6$ zeigen ein identisches Linienmuster, womit obige Reaktionsgleichung bewiesen ist[8].

[4] *P. Niggli* und *G. W. Morey*, J. Amer. Chem. Soc. **35**, 1086 (1913).
[5] *G. W. Morey* und *C. N. Fenner*, J. Amer. chem. Soc. **36**, 215 (1914).
[6] *W. Pukall*, Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 397 (1916).
[7] *R. Schwarz* und *M. Lewinsohn*. Ber. dtsch, chem. Ges. **63**, 784 (1930).
[8] Das auf gleichem Wege hergestellte Na-Tetragermanat ist hygroskopisch. Auch hier läßt sich die Identität, allerdings nur in bezug auf ein hydratisiertes Produkt nachweisen; damit wird in diesem Falle die Richtigkeit für das Verhältnis Alkali : Germanium bestätigt.

$NH_4H_3Ge_2O_6$ geht beim Erhitzen (600 bis 800° C) in GeO_2 der SiO_2-Form über. $RbH_3Ge_2O_6$ liefert nach Glühen auf 800° C ein dem K-Tetragermanat weitgehend ähnliches Diagramm, das eine Isotypie von $K_2Ge_4O_9$ und $Rb_2Ge_4O_9$ nahelegt.

Tabelle 1 gibt von den verschiedenen Alkaligermanaten ($MH_3Ge_2O_6$) die Analysenwerte und Gitterkonstanten wieder. Für die Ausgangssubstanzen der Verbindungen mit Li, Na, K, Rb und Cs wurde das Karbonat, für diejenigen mit Na und K auch das Hydroxyd verwendet. Zu den Analysenwerten ist zu bemerken, daß infolge der starken Wasserabsorption bei Lithium- und Natriumgermanat die theoretischen Werte nicht erreicht werden.

Tabelle 1.

Alkaliion	M_2O		GeO_2		H_2O		Dichte g/ccm	Gitterkonst. kX. E.
	theor.	gef.	theor.	gef.	theor.	gef.		
Li^+	5,95	6,4	83,29	80,8	10,76	13,9	3,10	7,66—7,67
Na^+	11,60	12,8	78,29	76,7	10,11	12,5	3,20	$7,67 \pm 0,01$
K^+	16,62	17,4	73,84	74,2	9,54	9,6	3,40	$7,68 \pm 0,01$
NH_4^+ ...	6,49*	6,0	79,77	81,3	13,74	12,7	3,44	$7,70 \pm 0,005$
Rb^+	28,35	28,2	63,45	62,6	8,20	8,3	3,90	$7,71 \pm 0,005$
Cs^+	37,36	38,4	55,47	57,0	7,17	7,3	4,45	$7,73 \pm 0,01$

* Gehalt an NH_3.

Eine röntgenographische Untersuchung ergibt Isotypie aller sechs Verbindungen, wobei sich als überraschend herausstellt, daß die Gitterkonstanten nur ganz geringfügig voneinander abweichen. Mit der mühelosen Indizierung ist gleichzeitig die kubische Symmetrie — es wurde

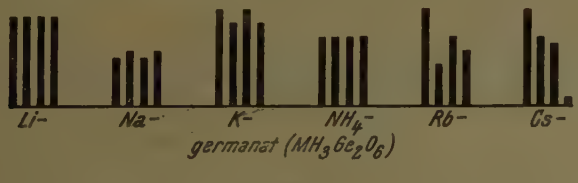


Abb. 1. Schema für die Intensitäten von $\Sigma h^2 = 8, 9, 10, 11$.

seinerzeit eine pseudokubische Zelle für möglich gehalten — ziemlich gesichert. Die Intensitäten der Interferenzen zeigen jedoch einen charakteristischen Gang, der durch das verschieden starke Streuvermögen der Alkaliionen zustande kommt. In Abb. 1 ist für 4 aufeinanderfolgende Interferenzen, die ein gut erkennbares Quartett bilden, eine schematische Wiedergabe der Intensitäten gegeben. Interessant ist die Tatsache, daß die (100)-Interferenz, die einen Hinweis für den Inselcharakter der

Bausteingruppen bietet, mit steigendem Atomgewicht der Alkaliionen in ihrer Intensität schwächer wird.

Nicht völlig geklärt ist die Zahl Z der Formeleinheiten in der Elementarzelle. Um $Z = 4$ aufrecht zu erhalten[1], wären beträchtliche systematische Abweichungen in den pyknometrisch bestimmten Dichten anzunehmen. Im Falle von $Z = 3{,}5$ würden dagegen die dann noch bestehenden Unterschiede zwischen $\varrho_{\text{röntg.}}$ und $\varrho_{\text{pykn.}}$ geringfügig sein. Dies zwingt aber entweder zur Annahme einer Verdoppelung der Gitterkonstante[9] (achtfache Elementarzelle) oder einer Defektstruktur. An eine solche wäre im Hinblick auf die außergewöhnlich kleinen Unterschiede in den Gitterkonstanten der verschiedenen Alkaligermanate durchaus zu denken.

Über die Strukturuntersuchungen sowie über Ergebnisse der Abbaukurven wird später berichtet.

---

[9] Für eine Vergrößerung der Elementarzelle sprechen einige äußerst schwache Linien im Röntgenogramm von $NH_4H_3Ge_2O_6$.

Synthetische Polypeptide II.

Über das Poly-L-Tyrosin und seine Derivate.[1]

X. Mitteilung über Peptide[2].

Von

K. Schlögl, F. Wessely und E. Wawersich.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 28. April 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juni 1953.)

Durch Polymerisation von O-Acetyl-L-tyrosin-N-carbonsäureanhydrid wurde ein Poly-O-Acetyl-L-tyrosin vom mittleren Molgewicht 3800 erhalten, das somit etwa 18 bis 19 Aminosäurereste pro Peptidkette enthält. Alkalische Verseifung lieferte ein Poly-L-Tyrosin, das ausschließlich aus Tyrosinresten aufgebaut ist.

Umsetzung dieses Poly-Tyrosins mit Dimethylsulfat, Dinitrofluorbenzol und Jod ergab ein Poly-O-Methyl-, Poly-O-DNP- und ein Poly-3,5-Dijod-L-tyrosin. Poly-O-DNP-Tyrosin konnte auch durch Polymerisation des entsprechenden N-Carbonsäureanhydrids gewonnen werden.

Ein Poly-Tyrosin ist unseres Wissens in der Literatur erst einmal[3], jedoch ohne Angaben über Darstellung und Eigenschaften erwähnt. Wir konnten vor einiger Zeit[1] durch Diazotieren und Verkochen eines Poly-p-Aminophenylalanins zu einem Poly-Tyrosin gelangen, das allerdings nur etwa 70% Tyrosinreste enthielt, stark gefärbt, in Lauge unlöslich und daher für weitere Untersuchungen nicht geeignet war.

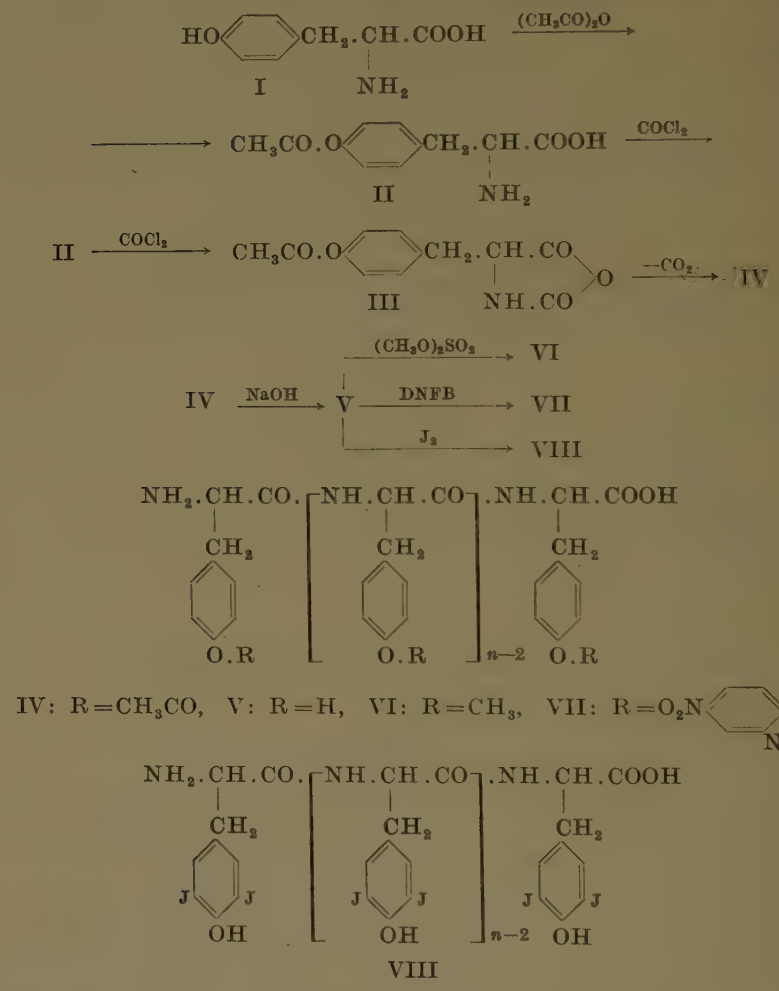
Da jedoch einem einheitlichen Poly-Tyrosin nicht nur wegen der Kenntnis seiner Eigenschaften und der einiger Derivate — etwa in

[1] I.: *K. Schlögl, F. Wessely* und *G. Korger*, Mh. Chem. 83, 845 (1952).

[2] IX. Mittlg.: *F. Wessely, K. Schlögl* und *E. Wawersich*, Mh. Chem. 84, 263 (1953).

[3] *W. T. Astbury, C. E. Dalgliesh, S. E. Darmon* und *G. B. B. M. Sutherland*, Nature 162, 596 (1948). — Nach Abschluß dieser Arbeit kam uns zur Kenntnis, daß *E. Katchalski* am II. Internat. Biochem. Kongreß [ref. in Angew. Chem. 64, 650 (1952)] über die Darstellung eines Poly-Tyrosins aus dem O-Cbzo-Tyrosin-N-carbonsäureanhydrid berichtet hatte.

Hinblick auf die Verwandtschaft mit tyrosinreichen Proteinen —, sondern auch im Zusammenhang mit spektrographischen Fragen nicht unwesentliches Interesse zuzukommen schien, stellten wir ein definiertes Produkt sowie einige seiner Derivate auf dem im folgenden skizzierten Weg dar.



IV: R = CH_3CO, V: R = H, VI: R = CH_3, VII: R = O_2N–C$_6$H$_3$–NO_2

VIII

Die Überführung von L-Tyrosin I[4] in sein O-Acetyl-derivat II wurde anfänglich nach *W. Sakami* und *G. Toennies*[5] durch Acetylierung in Perchlorsäure-Eisessig und anschließende Neutralisation mit n-Amyl-

[4] Da alle in dieser Arbeit erwähnten Derivate des Tyrosins sich von der L-Form dieser Aminosäure ableiten, ist im weiteren Text der Einfachheit halber die Bezeichnung -L- weggelassen.

[5] J. Biol. Chem. **144**, 203 (1942).

amin ausgeführt. Einfacher und materialsparender — vor allem in Hinblick auf das teure Amylamin — konnten wir II durch Acetylierung des Tyrosin-Kupfer-Komplexes mit Essigsäureanhydrid erhalten. Arbeitet man in genügend konz. Lösung, so fällt der Cu-Komplex von II aus, der dann mit H_2S zersetzt wird; dabei erhält man II in freier Form, während nach der Methode von *H. Bretschneider* und *K. Biemann*[6] II als Chlorhydrat anfällt.

Das in der Literatur[7] beschriebene und dort aus O-Acetyl-N-Cbzotyrosin mit PCl_5 erhaltene N-Carbonsäureanhydrid III, das auch — allerdings unreiner — mit $SOCl_2$ gewonnen werden kann, wurde in üblicher Weise und in ausgezeichneter Ausbeute aus II und Phosgen in Tetrahydrofuran dargestellt und zeigte die beschriebenen Eigenschaften.

Die Polymerisation von III zum Polymeren IV führten wir nach *R. R. Becker* und *M. A. Stahmann*[8] in absol. Dioxan unter Verwendung von definierten Mengen Ammoniak als Starter durch; dabei ist anzunehmen, daß im entstehenden Polymeren IV die endständige Carboxylgruppe als Amid vorliegt, das aber dann bei der weiteren Umsetzung von IV nach V mit NaOH mitverseift werden wird. Allerdings konnten wir bei dieser Polymerisation — während beim Poly-Glutaminsäureester bei einem Molverhältnis Anhydrid/Ammoniak 50 : 1 der Polymerisationsgrad n 80 betrug[9] — in unserem Fall bei gleichem Molverhältnis nur ein n von 18 bis 19 erreichen, was auf die schwereren Tyrosinreste bzw. auf die schlechte Löslichkeit des Polymeren in Dioxan zurückzuführen sein dürfte.

Das Poly-O-Acetyl-tyrosin IV, dessen Reinigung im exper. Teil näher beschrieben ist, stellt ein lockeres, ganz schwach bräunlich gefärbtes Pulver dar, das sich bis 330° nur verfärbt, ohne zu schmelzen. Es ist in den wichtigsten Lösungsmitteln auch in der Hitze unlöslich und geht nur beim Schütteln mit Lauge nach einiger Zeit unter Verseifung in Lösung. Die Acetyl- und Stickstoffbestimmungen lieferten die erwarteten Werte, während die C-Werte, ebenso wie beim Poly-Tyrosin V, immer um etwa 2 bis 3% zu tief lagen.

Beim Erhitzen mit wäßr. Ninhydrinlösung färben sich die Polymerenteilchen oberflächlich violett. Der Pikrinsäuretest auf Diketopiperazine[10] war negativ.

Quantitative Hydrolyse des Polymeren trat erst beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Bombenrohr auf 140 bis 150° ein. Im Papierchromato-

---

[6] Mh. Chem. **81**, 647 (1950).
[7] *J. L. Bailey*, J. Chem. Soc. London **1950**, 3461.
[8] J. Amer. Chem. Soc. **74**, 38 (1952).
[9] *M. Green* und *M. A. Stahmann*, J. Biol. Chem. **197**, 771 (1952).
[10] *E. Abderhalden* und *E. Komm*, Z. physiol. Chem. **139**, 181 (1924).

gramm des Hydrolysats fand sich nur Tyrosin, während quantitative spektrophotometrische Tyrosinbestimmung 103% d. Th. an Tyrosin ergab.

Das mittlere Molgewicht von IV wurde durch Bestimmung des Aminostickstoffgehaltes nach *van Slyke* in der von *D. G. Doherty* und *C. L. Ogg*[11] für unlösliche Proteine modifizierten Form zu etwa 3800 ermittelt, was einem n von 18 bis 19 entspricht. Allerdings schwanken diese Größen bei Produkten, die aus verschiedenen Ansätzen stammen, obwohl die Polymerisation stets unter denselben Bedingungen ausgeführt wurde. So konnten z. B. auch Polymere mit einem n von etwa 12 erhalten werden.

Wurde nun dieses Poly-O-Acetyl-tyrosin IV vom Molgewicht 3800 15 Min. bei Zimmertemp. mit 0,5 n NaOH geschüttelt, so trat klare Lösung ein und mit HCl konnte das Poly-Tyrosin V ausgefällt werden, das durch Zentrifugieren, Dialysieren der wäßr. Suspension gegen Wasser zur Entfernung niedermolekularer Anteile und Gefriertrocknung isoliert und gereinigt wurde. Auch bei V handelt es sich wieder um ein lockeres, ganz schwach gelbbraun gefärbtes Pulver, das seine Farbe auch bei längerem Liegen an der Luft zum Unterschied von dem früher[1] erhaltenen Produkt nicht ändert. Beim Kochen mit wäßr. Ninhydrinlösung färben sich wieder nur die Teilchen oberflächlich violett; die *Millon*sche Probe ist — wohl wegen der Unlöslichkeit der Substanz — negativ. Ebenso negativ ist der Pikrinsäuretest. Ab 250° tritt allmähliche Braunfärbung ein und bei 340° ist die Substanz dunkelbraun, aber sonst noch unverändert. V löst sich in Lauge schon in der Kälte unter schwacher Gelbfärbung, ebenso in kaltem Dimethylformamid. In Pyridin und konz. Schwefelsäure tritt erst beim Erwärmen Lösung ein.

Hydrolyse unter den gleichen Bedingungen wie bei IV und Chromatographie des Hydrolysats gab wieder nur Tyrosin, während quantitative Bestimmung dieser Aminosäure den erwarteten Wert (100,5% d. Th.) lieferte.

Das mittlere Molekulargewicht wurde zu etwa 3400 ermittelt (n = 20 bis 21), was in Übereinstimmung mit den entsprechenden Werten für IV steht.

Das Poly-Na-Salz konnte aus der Lösung von V in NaOH mit Äthanol gefällt werden; es enthielt 90% d. Th. Natrium. Die Lösung des Natriumsalzes ist am Papier mit diazotierter Sulfanilsäure gut anfärbbar.

Wichtig für die Charakterisierung des Poly-Tyrosins schien seine optische Aktivität. Für die Feststellung, ob und in welchem Maße bei der Darstellung Racemisierung eingetreten war, mußte die Drehung des bei der Hydrolyse erhaltenen Tyrosins maßgebend sein. Die aus IV und V mit HCl erhaltenen Hydrolysate waren aber in allen Fällen optisch

---

[11] Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. 15, 751 (1943).

inaktiv. Es tritt jedoch, wie wir feststellen konnten, unter den hier notwendigen Hydrolysebedingungen (6 bis 7 Stdn., 140 bis 150°) auch schon beim freien Tyrosin praktisch völlige Racemisierung ein, so daß der obige Befund seine Beweiskraft verliert.

Da jedoch das Poly-Tyrosin in n NaOH eine Drehung von $[\alpha]_D = +17{,}2°$ aufweist — das als Ausgangsmaterial verwendete Tyrosin zeigte in HCl eine Drehung von $[\alpha]_D = -16{,}3°$, in n NaOH ein $[\alpha]_D$ von $-15{,}1°$ —, steht fest, daß jedenfalls keine vollständige Racemisierung eingetreten sein konnte. Inwieweit eine solche aber überhaupt und in welchem Maße sie vorliegt, kann damit nicht festgestellt werden.

Tabelle 1. Absinken von $[\alpha]_D$ einer Lösung von V in n NaOH ($c = 1{,}85$). Z.-Temp. (20°).

Zeit in Tagen	$[\alpha]_D$
0	+ 17,2
1	+ 14,8
2	+ 12,4
3	+ 11,0
6	+ 10,5
12	+ 8,1

Die Drehung von V in alkalischer Lösung (n NaOH) sinkt nun, wie Tab. 1 zeigt, sehr langsam ab, so daß Racemisierung bei der alkalischen Verseifung von IV nach V nicht anzunehmen ist.

Über UV-spektrographische Untersuchungen des Poly-Tyrosins und die dabei erhaltenen Ergebnisse wird von Herrn Doz. Dr. *E. Schauenstein* an anderer Stelle berichtet werden.

Wir haben noch zum Vergleich mit Tyrosin die UR-Spektren der beiden Substanzen aufgenommen[12], die in Abb. 1 wiedergegeben sind.

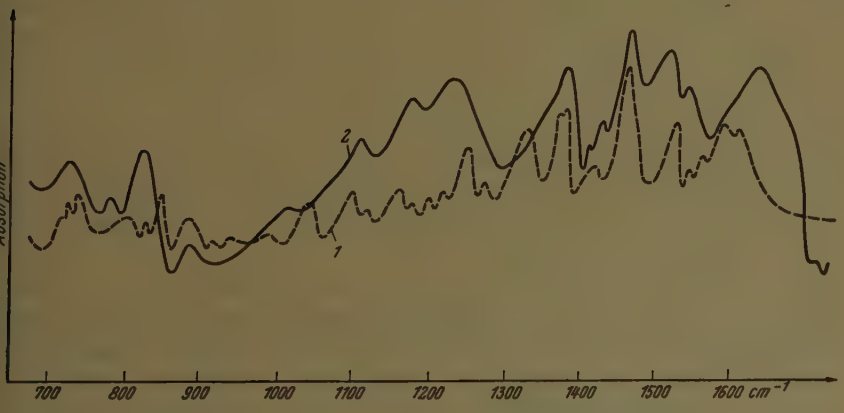


Abb. 1. UR-Spektren von Tyrosin (1) und Poly-Tyrosin (2). Aufgenommen in Paraffinöl mit UR-Spektrographen Perkin-Elmer 12 C.

Zur weiteren Charakterisierung des Poly-Tyrosins stellten wir das Poly-O-Methyl-tyrosin VI durch Methylierung von V mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung dar. Schon nach kurzem Schütteln fiel

[12] Die Aufnahmen der Spektren verdanken wir Herrn Dr. *J. Derkosch.*

der in Lauge unlösliche Poly-Äther aus und wurde wieder durch Zentrifugieren, Dialysieren und Gefriertrocknung isoliert und gereinigt. Das weiße, sehr lockere Pulver ist bis auf warme konz. Schwefelsäure in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Methoxylbestimmung zeigte, daß quantitative Methylierung eingetreten war.

Für Hydrolyseversuche und papierchromatographische Prüfung der Hydrolysate benötigten wir als Vergleichssubstanz das O-Methyl-tyrosin.

Dieses ließ sich nach dem in der Literatur[13] angegebenen Verfahren (Methylierung von N-Acetyl-tyrosin mit Dimethylsulfat und anschließende Verseifung) nicht befriedigend gewinnen, weshalb wir die Methylierung des N-Acetyl-tyrosins mit Diazomethan vornahmen. Auch hier verläuft die Methylierung nur mit mäßigen Ausbeuten, doch läßt sich der erhaltene O-Methyl-N-acetyl-tyrosin-methylester vom nicht methylierten Produkt viel leichter abtrennen als das O-Methyl-N-acetyl-tyrosin bei der Methylierung mit Dimethylsulfat. Der erwähnte Ester konnte alkalisch zum bekannten O-Methyl-N-acetyl-tyrosin verseift werden, das die in der Literatur[13] beschriebenen Eigenschaften besaß. Beide Produkte gaben bei saurer Hydrolyse das gewünschte O-Methyl-tyrosin, das allerdings von 205 bis 207° schmolz, während die Angaben in der Literatur von 235[14] bis 265[13] schwanken. Da aber unser Produkt einerseits die geforderten Analysenwerte ergab, anderseits sich papierchromatographisch mit dem durch Methylierung mit Dimethylsulfat gewonnenen Produkt, das immer etwas mit Tyrosin verunreinigt war, als identisch erwies, kann kein Zweifel am Vorliegen der gewünschten Verbindung bestehen.

Überdies haben wir noch das UV-Spektrum in saurer Lösung aufgenommen, das in Abb. 2 zusammen mit den Spektren von O-Acetyl-tyrosin, O-DNP-Tyrosin und Tyrosin (alle in n/10 HCl) wiedergegeben ist. Das Spektrum der O-Methylverbindung ist, wie das aus Analogie (Phenol-Anisol) zu erwarten war, dem des Tyrosins sehr ähnlich, während die Substitution durch Acetyl eine analoge Verschiebung wie von Phenol nach Phenylacetat bewirkt.

Das Polymere VI erwies sich einerseits gegen Hydrolyse sehr beständig — so war es nach 20stündigem Kochen mit 5 n H_2SO_4 und 12stündigem Erhitzen mit Barytwasser noch unverändert —, anderseits fand sich aber im Hydrolysat mit konz. HCl (4 Stdn., 140°) nur Tyrosin, was quantitative Ätherspaltung beweist. Auch nach Druckhydrolyse mit 5 n H_2SO_4 lagen nur Spuren O-Methyl-tyrosin neben viel Tyrosin vor. Erst nach Lösen in warmer konz. Schwefelsäure, Verdünnen mit Wasser und 5stündigem Kochen der klaren Lösung fand sich im Papierchromatogramm nur mehr O-Methyl-tyrosin.

[13] *P. Karrer*, Helv. Chim. Acta **5**, 469 (1922). — *L. D. Behr* und *H. T. Clarke*, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 1630 (1932).

[14] *W. J. Boyd* und *W. Robson*, Biochemic. J. **29**, 546 (1935).

Da, besonders nach Arbeiten von *H. Zahn* und *A. Würz*[15] über die Dinitrophenylierung des Seidenfibroins, ein Poly-O-DNP-Tyrosin VII von Interesse schien, wurde auch dieses, teils durch Umsetzung von V mit DNFB, teils durch Polymerisation eines aus O-DNP-Tyrosin mit Phosgen gewonnenen O-DNP-Tyrosin-N-carbonsäureanhydrids dargestellt.

Im ersten Fall waren entsprechend der Gewichtszunahme etwa 80% der OH-Gruppen blockiert worden, während das durch Polymerisation

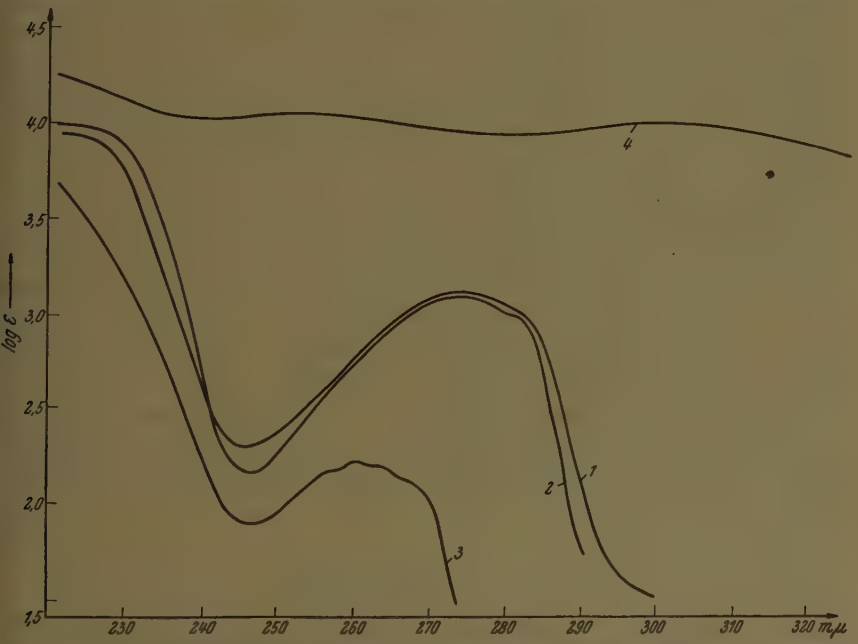


Abb. 2. UV-Spektren von Tyrosin und O-substituierten Derivaten in 0,1n HCl. Beckman-Spektrophotometer, Modell DU.
1: Tyrosin, 2: O-Methyl-tyrosin, 3: O-Acetyl-tyrosin, 4: O-DNP-Tyrosin.

gewonnene Produkt sämtliche OH-Gruppen verätherte hatte. Das Molgewicht dieses Polymeren betrug etwa 4800, was einem n von 14 bis 15 entspricht. Ansonsten besaßen beide Produkte praktisch dieselben Eigenschaften. Sie stellten gelbliche Pulver dar, verfärbten sich bis 340° nach Dunkelbraun und waren bis auf warme konz. Schwefelsäure in keinem der üblichen Lösungsmittel löslich. Beim Erhitzen mit Lauge färbte sich die Lauge gelb, ohne daß Lösung eintrat.

Gegen Hydrolyse sind beide Polymere überaus stabil. Nach 24stündigem Kochen mit 5 n H_2SO_4 liegen sie noch unverändert vor, während mehrstündiges Erhitzen mit konz. HCl auf 150° nur zu starker Dunkelfärbung führt, ohne daß Lösung eintritt.

[15] Biochem. Z. **322**, 327 (1952).

Als letztes Derivat des Poly-Tyrosins wurde das Poly-3,5-Dijod-tyrosin VIII dargestellt, das aus Analogie zu biologisch wichtigen Jod-Tyrosin-Derivaten von größerem Interesse schien.

VIII ließ sich leicht durch Jodierung von V in alkalischer Lösung mit elementarem Jod erhalten und wurde durch Zentrifugieren, Dialysieren, Gefriertrocknung und anschließende Ätherextraktion gereinigt. Entsprechend der Jodbestimmung waren 2 Atome Jod pro Tyrosinrest eingetreten; Hydrolyse mit Barytwasser und Papierchromatographie des Hydrolysats zeigte das ausschließliche Vorliegen von 3,5-Dijod-tyrosin.

Bei VIII handelt es sich um ein gelbliches Pulver, das sich ab etwa 210° zersetzt und weit besser löslich als die übrigen Poly-Tyrosinderivate ist. So ist es schon in kaltem Pyridin und Tetrahydrofuran glatt löslich und löst sich beim Erwärmen in Dimethylformamid und Lauge. Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure entweichen Joddämpfe.

Zur Charakterisierung der im Laufe dieser Arbeit erhaltenen Tyrosinderivate leistete, wie mehrfach erwähnt, die Papierchromatographie gute Dienste. Tabelle 2 zeigt die R_F-Werte einiger Verbindungen, die mit dem früher erwähnten[16] Lösungsmittelgemisch n-Butanol-Äthanol-konz. Ammoniak-Wasser (4 : 4 : 1 : 1) auf Schleicher-Schüll 2043 b (rauh) bestimmt wurden. Zum Nachweis der N-substituierten, mit Ninhydrin nicht anfärbbaren Verbindungen wurden Umbelliferon bzw. 4-Methyl-umbelliferon als Fluoreszenzindikatoren herangezogen, die sich schon zum Nachweis verschiedener Gruppen organischer Säuren am Papier sehr gut bewährt hatten[2, 16, 17].

Tabelle 2. R_F-Werte von Tyrosin-derivaten, absteigend, SS 2043 b (rauh).

Verbindung	Lösungsmittel		Nachweis
	Butanol-Äthanol-NH_3	Butanol-Eisessig-H_2O	
Tyrosin	0,27	0,37	Ninhydrin
3,5-Dijod-tyrosin	0,20	0,69	
O-Acetyl-tyrosin	0,27	0,53	
O-Methyl-tyrosin	0,49	0,52	
O-DNP-Tyrosin	0,65	Streifen[18]	
N-Acetyl-tyrosin	0,41	—	4-Methyl-umbelliferon
N-Cbzo-Tyrosin	0,68	—	
O-Methyl-N-acetyl-tyrosin	0,56	—	

[16] *K. Schlögl, A. Siegel* und *F. Wessely*, Z. physiol. Chem. **291**, 265 (1952).

[17] *K. Schlögl* und *A. Siegel*, Mikrochem. **40**, 202 (1953). — *A. Siegel* und *K. Schlögl*, ibid. **40**, 383 (1953).

[18] Während O-DNP-Tyrosin mit dem ammoniakalischen Gemisch runde Flecke gibt, tritt mit dem sauren Gemisch immer starke Streifenbildung auf.

Das O-Acetyl-tyrosin kann mit dem ammoniakalischen Gemisch nicht chromatographiert werden, da es dabei zu Tyrosin verseift wird. Es sind daher in der Tabelle 2 auch die R_F-Werte unter Verwendung von Butanol-Eisessig-Wasser (4 : 1 : 5) als Lösungsmittel angegeben.

Experimenteller Teil.

O-Acetyl-tyrosin (II).

2,2 g Tyrosin-chlorhydrat wurden in 80 ml heißem Wasser gelöst, mit 2,4 g $CuCO_3$ und 6,3 g Na_2CO_3 versetzt, zum Sieden erhitzt, von nicht umgesetztem $CuCO_3$ filtriert und in das gekühlte Filtrat unter Rühren 5 g (5 Mol) Essigsäureanhydrid eingetropft. Es wurde dann noch 1 Std. bei Zimmertemp. gerührt, der ausgefallene Cu-Komplex abzentrifugiert, mit eiskaltem Wasser 3mal gewaschen, hierauf in 50 ml heißem Wasser suspendiert und mit H_2S zersetzt. Das Filtrat vom CuS wurde im Vak. eingedampft und lieferte als Rückstand 1,2 g (54% d. Th.) O-Acetyl-tyrosin vom Schmp. 212 bis 215°[19]. Nach Umlösen aus 50%igem Äthanol lag der Schmp. bei 213 bis 215° (die Literatur[5] gibt 213 bis 214° an). Keine Depression im Mischschmp. mit dem nach[5] dargestellten Produkt. Die beiden Substanzen erwiesen sich auch im Papierchromatogramm als identisch.

O-Acetyl-tyrosin-N-carbonsäureanhydrid (III).

8,4 g II suspendierten wir in 120 ml absol. Tetrahydrofuran und leiteten bei 40° unter Rühren Phosgen ein. Nach $1^1/_2$ Stdn. war Lösung eingetreten. Abdampfen des Lösungsmittels im Vak. und 2maliges Umkristallisieren des festen Rückstandes aus absol. Essigester-absol. Petroläther lieferte 8,1 g (90% d. Th.) Anhydrid vom Schmp. 122 bis 123° (Zers.) (Lit.-Schmp.[7] 120°).

Poly-O-Acetyl-tyrosin (IV).

7,9 g III wurden in 75 ml absol. Dioxan gelöst und mit einer Lösung von 10,4 mg Ammoniakgas (0,02 Mol) in 10 ml absol. Dioxan versetzt. Es trat rasch Trübung ein und nach 1 Std. Stehen bei Zimmertemp. erhitzten wir noch 40 Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluß am siedenden Wasserbad. Es hatte sich ein dichter gallertiger Niederschlag abgeschieden. Nun wurde mit 31 ml n HCl (1 Mol bezogen auf III) und 50 ml Wasser versetzt und 3 Stdn. auf der Maschine geschüttelt. Nach Zentrifugieren und oftmaligem Waschen mit Wasser und Äthanol wog der getrocknete Rückstand 5,7 g (88% d. Th.).

Zur weiteren Reinigung wurde er noch gut gepulvert, in n HCl aufgeschlämmt, abgesaugt, gut mit Wasser und Äthanol gewaschen und je 2mal mit je 50 ml absol. Äthanol und absol. Essigester ausgekocht. Das hellbräunliche Pulver verfärbt sich bis 330° ohne zu schmelzen. Löslichkeiten siehe allg. Teil. Pikrinsäuretest negativ.

$(C_{11}H_{11}O_3N)_{18} \cdot H_2O$ (MG = 3711).

Ber. C 64,08, H 5,43, $COCH_3$ 20,87, N 6,79, N_{NH_2} 0,377.
Gef. C 62,71, H 5,48, $COCH_3$ 21,14, N 6,81, N_{NH_2} 0,370.

[19] Alle Schmelzpunkte dieser Arbeit wurden im Mikroschmelzpunktsapparat nach *Kofler* bestimmt.

Hydrolyse von IV.

192,6 mg IV wurden mit 5 ml konz. HCl im Vak. eingeschmolzen und 7 Stdn. auf 150° erhitzt. Die klare, schwach braune Lösung wurde auf 10 ml aufgefüllt und ein aliquoter Teil davon nach entsprechender Verdünnung zur spektrophotometrischen Tyrosinbestimmung verwendet. Gef. 103% d. Th. Papierchromatographie des Hydrolysats gab nur Tyrosin. $[\alpha]_D = 0°$.

Poly-Tyrosin (V).

3 g IV wurden mit 60 ml 0,5 n NaOH (2 Mol) 15 Min. bei Zimmertemp. geschüttelt, von Spuren Ungelöstem filtriert und mit konz. HCl schwach angesäuert. Der gallertige Niederschlag wurde abzentrifugiert, mehrfach mit Wasser gewaschen und die wäßr. Suspension im Cellophanschlauch 24 Stdn. gegen dest. Wasser, das mehrfach gewechselt wurde, bei + 4° dialysiert. Anschließend wurde der Schlauchinhalt der Gefriertrocknung unterworfen. Ausbeute: 1,8 g (76% d. Th.) schwach gelbliches Pulver, das sich ab 250° verfärbt und bei 340° noch nicht geschmolzen ist. *Millon*sche Reaktion und Pikrinsäuretest negativ. Löslichkeiten siehe allg. Teil.

$(C_9H_9O_2N)_{21} \cdot H_2O$ (MG = 3444). Ber. C 65,91, H 5,59, N_{NH_2} 0,406.
Gef. C 63,12, H 5,46, N_{NH_2} 0,397.

Die Substanz war zur Analyse 10 Stdn. bei 100° und 0,001 Torr über P_2O_5 getrocknet worden.

$[\alpha]_D^{20} = + 17{,}2°$ ($\alpha = + 0{,}64°$, 2 dm, c = 1,856 in n NaOH).

Die Hydrolyse erfolgte, wie bei IV angegeben. Tyrosin wurde spektrophotometrisch bestimmt. Gef. 100,5% d. Th. Im Papierchromatogramm lag nur Tyrosin vor, die Drehung des Hydrolysats war 0.

Zur Darstellung des *Poly-Na-Salzes* wurde V in 1 Mol n NaOH gelöst und mit einem Überschuß von Äthanol das Na-Salz ausgefällt. Es konnte durch Zentrifugieren abgetrennt werden und stellte nach dem Trocknen ein bräunliches, leicht wasserlösliches Pulver dar.

$(C_9H_8O_2N \cdot Na)_{21} \cdot NaOH$. Ber. Na 12,88. Gef. Na 11,53 (als Sulfat).

Poly-O-Methyl-tyrosin (VI).

0,20 g V lösten wir in 3,6 ml n NaOH (3 Mol) und schüttelten mit 0,45 g (3 Mol) Dimethylsulfat $^1/_2$ Std. Bereits nach etwa 10 Min. fiel ein gallertiger Niederschlag, worauf noch 5 ml Wasser zugesetzt wurden. Nach weiterem Verdünnen mit Wasser wurde zentrifugiert und weiter wie bei V angegeben, aufgearbeitet. Ausbeute: 0,18 g (83% d. Th.) lockeres farbloses Pulver von den im allg. Teil angegebenen Eigenschaften.

$(C_{10}H_{11}O_2N)_{21} \cdot H_2O$ (MG = 3739). Ber. OCH_3 17,44. Gef. OCH_3 17,42.

Hydrolyse. a) Beim 20stünd. Kochen mit 5 n H_2SO_4 und 12stünd. Erhitzen mit Barytwasser keine Lösung.

b) Konz. HCl, 4 Stdn. 140°. Papierchrom.: Nur Tyrosin.

c) 5 n H_2SO_4, 6 Stdn. 150°. Papierchrom.: Tyrosin, Spuren O-Methyltyrosin.

d) Lösen (zirka 30 mg) in 1 ml warmer konz. H_2SO_4, Zugabe von 3 ml Wasser, 5 Stdn. kochen. Papierchrom.: Nur O-Methyl-tyrosin.

O-Methyl-N-acetyl-tyrosin-methylester.

3 g N-Acetyl-tyrosin wurden in 25 ml absol. Methanol gelöst und mit einer ätherischen Diazomethanlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Nach 5 Stdn. wurden die Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand im Kugelrohr destilliert. Bei 0,002 Torr gingen von 140 bis 150° Luftbadtemp. 1,2 g rasch erstarrendes Öl über, das keine *Millon*-Reaktion gab und das, aus Methanol-Äther-Petroläther umgelöst, von 106 bis 108° schmolz. Bis 190° gingen noch 0,8 g nicht erstarrendes Öl über, das deutliche *Millon*-Reaktion zeigte. Es wurde in Essigester aufgenommen und mit n NaOH 2mal durchgeschüttelt. Aus der so behandelten Essigesterlösung ließen sich noch 0,35 g Substanz vom Schmp. 105 bis 108° gewinnen. Gesamtausbeute: 1,55 g (45% d. Th.).

$C_{13}H_{17}O_4N$. Ber. C 62,13, H 6,82, OCH_3 24,70.
Gef. C 61,94, H 6,55, OCH_3 24,45.

O-Methyl-N-acetyl-tyrosin.

0,3 g des Methylesters wurden mit 1,2 ml n NaOH (1 Mol) und 5 ml Methanol 1 Std. am Wasserbad erhitzt, anschließend das Methanol im Vak. verdampft, 1mal mit Äther ausgeschüttelt und nach Ansäuern erneut 2mal mit Essigester und Äther ausgeschüttelt. Die abgedampften Lösungsmittel lieferten 0,26 g (92% d. Th.) erstarrenden Rückstand.

Aus Äthanol-Äther-Petroläther Prismen. Schmp. 149 bis 151°. [Lit.-Schmp.[13] 147 bis 148° *(Karrer)*, 150 bis 151° (*Behr* und *Clarke*)].

$C_{12}H_{15}O_4N$. Ber. OCH_3 13,08, Äqu.-Gew. 237,2.
Gef. OCH_3 13,04, Äqu.-Gew. 239,5 (Titr.).

O-Methyl-tyrosin.

a) Aus O-Methyl-N-acetyl-tyrosin-methylester.

0,5 g Ester wurden mit 10 ml HCl (1 : 3) 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht, die Salzsäure im Vak. vertrieben, der über KOH getrocknete Rückstand in wenig Wasser gelöst und mit Ammoniak das O-Methyl-tyrosin gefällt. Aus Wasser Blättchen. Schmp. 205 bis 207° (Zers.). Ausbeute 0,28 g (71% d. Th.).

$C_{10}H_{13}O_3N$. Ber. C 61,53, H 6,71, OCH_3 15,90.
Gef. C 61,61, H 6,66, OCH_3 16,15.

b) Aus O-Methyl-N-acetyl-tyrosin.

Die Verseifung erfolgte wie beim Ester beschrieben, nur daß hier 2 Stdn. erhitzt wurde. Ausbeute 60% d. Th. O-Methyl-tyrosin vom Schmp. 205 bis 207°. Keine Depression im Mischschmp. mit dem nach a gewonnenen Produkt. Auch papierchromatographisch erwiesen sich die beiden Substanzen als identisch.

Poly-O-DNP-Tyrosin (VII).

a) Durch Umsetzung von V mit DNFB.

0,256 g V wurden in 3 ml n NaOH gelöst, mit 6 ml Wasser verdünnt und mit CO_2-Schnee das Poly-Tyrosin in fein verteilter Form wieder ausgefällt. Nach Zusatz von 0,66 g $NaHCO_3$ (5 Mol) und 1,5 g (5 Mol) DNFB in 60 ml Äthanol wurde unter kräftigem Rühren mit einem Vibro-Mischer 8 Stdn. auf 40° erwärmt. Nach Stehen über Nacht wurde zentrifugiert, mehrfach

mit Wasser und Äthanol gewaschen und der Niederschlag anschließend noch 30 Stdn. mit Äther extrahiert. Das trockene Polymere wog 0,467 g, während sich für eine quantitative Umsetzung 0,517 g berechnen. Es waren also etwa 80% der OH-Gruppen blockiert worden. Löslichkeit und übrige Eigenschaften siehe allg. Teil.

b) Durch Polymerisation.

O-DNP-tyrosin-N-carbonsäureanhydrid.

1,9 g O-DNP-Tyrosin, dargestellt nach [15], wurden in 35 ml absol. Tetrahydrofuran suspendiert, unter Rühren bei 40° Phosgen eingeleitet und die nach $^1/_2$ Std. bereits klare Lösung im Vak. zur Trockene gedampft. Aus Essigester-Petroläther (absol.) kristallisierten 2,0 g (97% d. Th.) des Anhydrids in Form schwach gelblicher Körnchen. Das Produkt, das mit Anilin lebhafte CO_2-Entwicklung gibt, schäumt bei 139 bis 142° auf und geht, ohne ganz durchzuschmelzen, in ein festes Produkt über, das sich bis 300° nur verfärbt.

$C_{16}H_{11}O_8N_3$. Ber. C 51,48, H 2,97. Gef. C 51,73, H 3,30.

Polymerisation.

1,2 g Anhydrid wurden in 25 ml absol. Dioxan gelöst und mit 4 ml einer Lösung von Ammoniakgas in absol. Dioxan versetzt, die 0,06 mMol NH_3 enthielt (Molverhältnis Anhydrid/NH_3 = 50 : 1). Die weitere Reaktion und Aufarbeitung erfolgte wie bei IV angegeben.

Ausbeute 0,8 g (75% d. Th.) gelbbraunes Pulver von den im allg. Teil angegebenen Eigenschaften.

Poly-3,5-Dijod-tyrosin (VIII).

0,20 g V lösten wir in 3,6 ml n NaOH (3 Mol) und versetzten unter Schütteln bei 0° in kleinen Portionen mit 0,62 g (2 Mol) fein gepulvertem Jod. Gegen Ende der Zugabe fiel ein dichter gallertiger Niederschlag, worauf noch 3 ml Wasser zugesetzt wurden. Nachdem insgesamt $^1/_2$ Std. geschüttelt worden war, wurde mit einigen Tropfen HCl eben angesäuert, der Niederschlag zentrifugiert, gut mit Wasser gewaschen, dann die wäßr. Suspension 24 Stdn. gegen dest. Wasser dialysiert und hierauf gefriergetrocknet. Zur Entfernung von noch immer anhaftendem Jod wurde die trockene Substanz noch 24 Stdn. mit Äther extrahiert. Ausbeute 0,35 g (69% d. Th.) gelbliches Pulver. Eigenschaften siehe allg. Teil.

$(C_9H_7O_2NJ_2)_{21} \cdot H_2O$ (MG = 8731). Ber. J 61,05. Gef. J 58,56
für Poly-Monojod-tyrosin 43,94.

Die *Hydrolyse* von VIII erfolgte durch 8stündiges Kochen mit heißgesättigtem Barytwasser. Das Ba^{++} wurde mit n H_2SO_4 ausgefällt, der Niederschlag gut mit heißem Wasser gewaschen und das eingeengte Filtrat papierchromatographiert. Es fand sich nur 3,5-Dijod-tyrosin (siehe Tabelle 2).

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. *G. Kainz* im Mikrolaboratorium des II. Chemischen Institutes ausgeführt.

Für die Überlassung von Mitteln haben wir der Fa. Hoffmann-La Roche, Wien, zu danken.

Über die Zersetzung von α-Amino-N-carbonsäureanhydriden mit Pyridin und Pyridinderivaten. (Zur Frage der Bildung von höhermolekularen Cyklopeptiden.)

Untersuchungen über α-Amino-N-carbonsäureanhydride. VII*.

Von

L. Bilek, J. Derkosch, H. Michl und F. Wessely.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 18. Mai 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juni 1953.)

Es wird gezeigt, daß bei der Zersetzung von α-Amino-N-carbonsäureanhydriden der allgemeinen Formel I durch Pyridinverbindungen Stoffe entstehen, die sehr wahrscheinlich höhermolekulare Cyklopeptide darstellen. Analog Pyridin wirken auch andere Pyridinabkömmlinge, Chinolin und Isochinolin. Die Molekulargewichte dieser Verbindungen sind wegen der großen Schwierigkeiten noch nicht genau bestimmt worden; sie nehmen mit steigender Menge der zersetzenden Base ab. Nur in manchen Fällen läßt sich das einfachste Cyklopeptid, das entsprechende Dioxopiperazin, nachweisen.

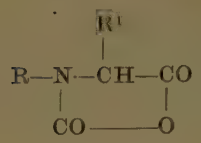
Die Zersetzung bestimmter α-Amino-N-carbonsäureanhydride durch Pyridin wurde von dem einen von uns *(F. Wessely)*[1] vor längerer Zeit beschrieben. Es wurden damals die N-Carbonsäureanhydride des Glykokolls, Sarkosins und Phenylalanins untersucht. Als Reaktionsprodukte wurden aus den am Stickstoff unsubstituierten Carbonsäureanhydriden erhalten:

a) in der Hauptmenge ätherunlösliche Stoffe, die auf Grund ihrer analytischen Zusammensetzung als Cyklopeptide II aufzufassen waren;

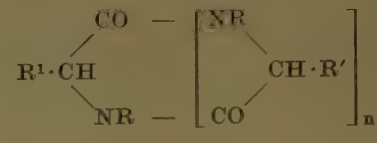
b) als Nebenprodukte ätherlösliche Hydantoinderivate der allgemeinen Formel III.

* VI. Mitteilung: Mh. Chem. **81**, 861 (1950).

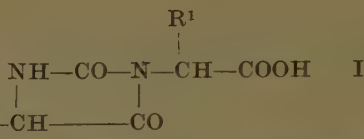
[1] *F. Sigmund* und *F. Wessely*, Z. physiol. Chem. **157**, 91 (1926). — *F. Wessely*, ibid. **146**, 72 (1925). — *F. Wessely* und *F. Sigmund*, ibid. **159**, 102 (1926). — *F. Wessely* und *M. John*, ibid. **170**, 38 (1927).



I.



II.



III.

R und R^1 = H, Alkyl oder Aralkyl n = 1 oder größer als 1

Bei dem am Stickstoff substituierten Sarkosin-N-carbonsäureanhydrid ist natürlich die Bildung eines Stoffes des letztgenannten Typus (Hydantoinderivat) unmöglich.

Schon damals wurde der Reinigung des Pyridins die größte Sorgfalt zugewendet, um den Einwand auszuschließen, daß verunreinigende primäre oder sekundäre Basen oder Wasser das eigentliche, die Zersetzung auslösende Agens sei. Wenn das Pyridin an sich die Zersetzung bewirkt und in dem verwendeten Carbonsäureanhydrid keine andere Startsubstanz vorhanden ist, müssen Cyklopeptide entstehen, da das Pyridin nicht als Endgruppe eintreten kann; sonst ist mit der Bildung von Peptiden bzw. substituierten Amiden von solchen zu rechnen. Wie das Pyridin die Zersetzung bewirkt, möge hier nicht diskutiert werden, obwohl *Th. Wieland*[2] einen Reaktionsmechanismus aufgestellt hat.

Bei unseren neuen Versuchen haben wir das über das Perchlorat gereinigte Pyridin nach seiner Trocknung über KOH und BaO noch mit C_2H_5MgBr in Reaktion gebracht und dann im Wasserstrahlvakuum über eine Kolonne bei peinlichstem Feuchtigkeitsausschluß destilliert (vgl. S. 727). Auch das so gewonnene Pyridin zersetzte die oben genannten N-Carbonsäureanhydride mit großer Geschwindigkeit (nach längstens 1 Std. war von den oben genannten Aminosäuren kein unzersetztes N-Carbonsäureanhydrid mehr nachzuweisen). Es ist also nicht daran zu zweifeln, daß das Pyridin allein die Zersetzung bewirkt.

Für das Vorliegen von Cyklopeptiden sprechen zunächst die allerdings allein nicht beweiskräftigen Analysen der erhaltenen Stoffe, von welchen wir bisher nur die unter a angeführten Pyridinzersetzungsprodukte von Glykokoll und Sarkosin[1] publiziert haben. Auch das analoge Produkt aus D,L-Phenylalanin zeigt die analytische Zusammensetzung eines Cyklopeptids. Das gleiche ist der Fall für die ätherunlöslichen Zersetzungsprodukte des zuletzt genannten Amino-N-carbonsäureanhydrids mit Chinolin und Isochinolin. Daneben wurden in beiden letztgenannten Fällen auch die ätherlöslichen Hydantoinverbindungen gefunden.

[2] *Th. Wieland*, Angew. Chem. **63**, 7 (1951).

Leider scheiterten alle Bemühungen, für die so erhaltenen Zersetzungsprodukte des Gycinsl und Phenylalanins ein geeignetes Lösungsmittel für die weiteren Untersuchungen zu finden. Deshalb haben wir uns neuerlich mit der Untersuchung des Pyridinzersetzungsproduktes des Sarkosin-N-carbonsäureanhydrids befaßt. Vor allem interessierten uns die Fragen, ob sich

1. durch Variation der Konzentration des Sarkosin-N-carbonsäureanhydrids in Pyridin Stoffe verschiedenen Molekulargewichtes erhalten lassen. Es war zu erwarten, daß die Molekulargewichte um so größer sein würden, je konzentrierter die Pyridinlösung an dem N-Carbonsäureanhydrid ist;

2. über den analytischen Befund hinaus Anhaltspunkte für die Cyklopeptidstruktur finden ließen.

Zur Beantwortung der Frage 1 haben wir versucht, das Molekulargewicht in schmelzendem Phenol auf kryoskopischem Wege oder nach der Methode der isothermen Destillation nach *K. Schwarz*[3] in Wasser oder Pyridin zu bestimmen. Die so gewonnenen experimentellen Ergebnisse waren aber äußerst unbefriedigend; die Werte waren in schmelzendem Phenol wesentlich kleiner als in Wasser; die Ergebnisse waren aber auch nicht genau reproduzierbar. Wir müssen vermuten, daß unbekannt gebliebene methodische Fehler der Grund für die schlechten Ergebnisse waren. Wir sehen deshalb hier von einer Wiedergabe unserer Versuche ab.

Daß die Teilchengröße der Pyridinzersetzungsprodukte des Sarkosin-N-carbonsäureanhydrids von der Konzentration dieses Stoffes in Pyridin abhängig ist, folgt aus den Messungen der Viskosität wäßriger und alkoholischer Lösungen solcher Produkte. Hierfür wurde eine bestimmte Menge (0,5 bis 0,509 g) des Sarkosin-N-carbonsäureanhydrids mit einer gemessenen Menge reinsten Pyridins zersetzt und das Zersetzungsprodukt auf verschiedene Weise isoliert. Entweder wurde

a) das Pyridin nach beendeter Zersetzung im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz abgedunstet oder

b) das Zersetzungsprodukt aus der Pyridinlösung durch Äther gefällt.

In den Tabellen 10 und 11 (exper. Teil, S. 732/33) sind die entsprechenden Daten zusammengefaßt. Man ersieht daraus eine deutliche Zunahme der Viskosität, die bei den Produkten, die bei größerer Konzentration an N-Carbonsäureanhydrid in Pyridin gewonnen wurden, eintritt. Es lassen sich aber keine Molekulargewichte aus den Viskositätsdaten ableiten, weil für die untersuchten Stoffe keine Beziehung zwischen Molgewicht und Viskosität bekannt ist. Ein Vergleich der erhaltenen

[3] *K. Schwarz*, Mh. Chem. **53/54**, 926 (1929).

Viskositäten mit der von Sarkosinanhydrid (N,N'-Dimethyl-dioxo-piperazin; synthetisch dargestellt und analysenrein) von $\eta_{sp} = 0{,}022$ ($c = 10{,}084$ g/l) zeigt, daß auch in dem mit der größten Pyridinmenge erhaltenen Zersetzungsprodukt höher molekulare Stoffe enthalten sein müssen. Die von uns gemessenen Viskositätswerte sind von der gleichen Größenordnung wie die von *J. H. Fessler* und *A. G. Ogston*[4] gemessenen, die als Startsubstanz Sarkosindimethylamid verwendeten.

Es ist uns nicht gelungen, eine Methode zu finden, mit deren Hilfe das Vorliegen von Cyklopeptiden einwandfrei nachgewiesen werden könnte. Die im folgenden mitgeteilten Versuche machen im ganzen eine Cyklopeptidstruktur nur sehr wahrscheinlich.

Bei der Bildung von Cyklopeptiden mußte der nach der Pyridinzersetzung eingetretene Gewichtsverlust dem für die Abspaltung von 1 Mol CO_2 aus 1 Mol des N-Carbonsäureanhydrids entsprechen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 festgehalten. Bei den Versuchen haben wir wieder eine bestimmte Menge des N-Carbonsäureanhydrids (0,5 bis 0,509 g) mit wechselnden Mengen (ml) Pyridin (Spalte 1) zersetzt und das Pyridin im Vak. über konz. Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz abgedunstet. Es wurde dann das Gewicht des Rückstandes (Spalte 2) bestimmt — es ist in Prozenten der eingesetzten Menge von Sarkosin-N-carbonsäureanhydrid angegeben — und mit dem theoretisch zu erwartenden Wert verglichen. Wie aus den Werten der Tabelle 1 hervorgeht, war der experimentell gefundene Rückstand immer größer als der berechnete. Dies konnte zwei Gründe haben: 1. daß das CO_2 nicht quantitativ abgespalten wird und 2. daß die erhaltenen Produkte noch das Zersetzungsreagens Pyridin enthalten.

Tabelle 1.

Präparat Nr.	1	2
1	1	66,7
2	2,5	66,1
3	5	66,1
4	10	65,4
5	25	65,3
6	50	65,3
Theoretischer Wert		61,7

Tabelle 2.

1	2	3	4	5	6
0,53355	5	0,20243	0,20414	0,84	+ 0,3
0,44666	5	0,17001	0,17090	0,52	0,0
0,27237	5	0,10391	0,10412	0,20	— 0,3

1: Eingesetzte Menge Sarkosin-N-carbonsäureanhydrid (in g).
2: ml reinstes Pyridin.
3: Menge des gravimetrisch gefundenen CO_2 (in g).
4: Theoretisch zu erwartende Menge CO_2.

[4] Trans. Faraday Soc. 47, 667 (1951).

5: Differenz zwischen theoretisch berechnetem und experimentell gefundenem CO_2 (in %) ohne Berücksichtigung der Löslichkeit von CO_2 in Pyridin.
6: Wie bei 5, nur mit Berücksichtigung der Löslichkeit von CO_2 in Pyridin.

Zu 1. Das CO_2 wird quantitativ abgespalten, wie besondere Versuche ergaben, deren Durchführung im exper. Teil beschrieben wird und deren Ergebnisse in Tabelle 2 enthalten sind. Die Abweichungen der gefundenen von den theoretischen Werten liegen, wenn man die Löslichkeit des CO_2 im Pyridin unter den Versuchsbedingungen berücksichtigt, bei etwa $\pm 0{,}3\%$. Daß das für diese Versuche verwendete Sarkosin-N-carbonsäureanhydrid vollkommen rein war, folgt aus den bei der thermischen Zersetzung bei 130 bis 140° C gravimetrisch erhaltenen CO_2-Mengen, die $100 \pm 0{,}5\%$ d. Th. betrugen.

Zu 2. Die über konz. Schwefelsäure im Vak. zur Gewichtskonstanz gebrachten Pyridinzersetzungsprodukte des Sarkosin-N-carbonsäureanhydrids enthalten aber noch Pyridin, das auch durch tagelanges Extrahieren mit Äther im Soxhlet nicht entfernt werden konnte. Bei 96stündiger Behandlung mit absol. Äther gingen aus 1,695 g Polymerisat nur 0,093 g eines öligen, nach Pyridin riechenden Produktes in Lösung. Wurde nun das mit absol. Äther im Soxhlet extrahierte Produkt in Wasser gelöst und erschöpfend im Schacherl mit Äther behandelt, so findet sich im Ätherextrakt Pyridin. So wurde z. B. in dem obigen Produkt (erhalten bei der Polymerisation von 2,458 g Sarkosin-N-carbonsäureanhydrid mit 25 ml Pyridin) ein Pyridingehalt von 4,71% durch die Bildung des Pikrolonats nachgewiesen, das wegen seiner äußerst geringen Löslichkeit in Alkohol und Äther dazu besonders geeignet ist. Als Mittelwert aus mehreren Versuchen ergab sich ein Pyridingehalt des Polymerisats von etwa 4,5%. Der Pyridingehalt der Polymerisate des Sarkosin-N-carbonsäureanhydrids ist wesentlich kleiner, wenn jene mit Äther aus der Pyridinzersetzungslösung ausgefällt werden; er liegt dann bei zirka 0,5% Pyridin.

Auch bei Pyridinabkömmlingen beobachtet man, daß diese nach vollendeter Zersetzung äußerst hartnäckig von dem Polymerisat des betreffenden N-Carbonsäureanhydrids zurückgehalten werden. Das ist vor allem für den Nicotinsäure-äthylester der Fall. Wir haben mit dieser Verbindung neben Sarkosin-N-carbonsäureanhydrid auch andere N-Carbonsäureanhydride zersetzt, nach dem Verdampfen des Nicotinsäureesters und Ätherextraktion des festen Rückstandes in den ätherunlöslichen Polymerisaten durch eine *Zeisel*-Bestimmung den Äthoxylgehalt bestimmt und daraus den Gehalt an Nicotinsäureäthylester errechnet. Die für die verschiedenen N-Carbonsäureanhydride differenten Werte sind in der Tabelle 3 angegeben.

Auch α-Chlorpyridin und α-Methoxypyridin werden von dem zersetzten Sarkosin-N-carbonsäureanhydrid hartnäckig, wenn auch in kleineren Mengen, zurückgehalten (vgl. exper. Teil, S. 736, Tabelle 12).

Tabelle 3.

N-Carbonsäureanhydrid aus	Nikotinsäureäthylestergehalt des Polymerisats in %
Glycin	7,2
Sarkosin	19,5
D,L-Phenylalanin	3,6
N-Cyklohexyl-glycin	8,3
N-Benzyl-glycin	13,6

Wird ein Pyridinpolymerisat des Sarkosin-N-carbonsäureanhydrids mit Nicotinsäureäthylester längere Zeit auf der Schüttelmaschine geschüttelt (0,3 g Polymerisat mit 3 ml Nicotinsäureester 2 Wochen hindurch ohne Unterbrechung), so kann nach anschließender 3tägiger Ätherextraktion im Soxhlet und Trocknung im Hochvakuum nach *Zeisel* Äthoxyl nachgewiesen werden; es wurde 0,88% OC_2H_5 gefunden, woraus sich ein Nicotinsäureestergehalt von 2,96% errechnet; es ist also in das Pyridinpolymerisat Nicotinsäureäthylester eingetreten.

Das zähe Festhalten von Pyridin und den anderen Pyridinderivaten ist eine Tatsache, die deshalb Beachtung verdient, weil z. B. aus den Pyridinzersetzungsprodukten der N-Carbonsäureanhydride des Glykokolls und Phenylalanins mit Äther die niedrigmolekularen Hydantoinderivate zu extrahieren sind, ohne daß dabei das Pyridin quantitativ entfernbar ist. Ob es sich hier eventuell um Einschlußverbindungen handelt, wäre auf jeden Fall in Betracht zu ziehen.

Man muß also bei der Beurteilung der Struktur der Pyridinzersetzungsprodukte der N-Carbonsäureanhydride aus den Werten der Analyse auf den wechselnden Gehalt an Pyridin Rücksicht nehmen. Beim Phenylalanin liegen die C, H-Werte für das polymere Cyklopeptid und Pyridin so nahe, daß sich ein Gehalt an letzterem nicht auswirken kann. Anders liegen die Verhältnisse aber beim Glykokoll und Sarkosin. Für unsere Untersuchungen haben wir wieder das Sarkosin-N-carbonsäureanhydrid herangezogen: 5,762 g N-Carbonsäureanhydrid wurden mit 58 ml reinstem Pyridin polymerisiert; nach 3 Tagen wurde mit 250 ml absol. Äther gefällt, filtriert und im Soxhlet mit absol. Äther extrahiert. Nach Trocknung des Polymerisats im HV wurde folgender Wert erhalten:

C 50,95, H 6,69. Diesem seien gegenübergestellt:

C 50,6, H 7,03 theoret. Wert für reines Cyklopeptid;

C 75,9, H 6,33 theoret. Wert für Pyridin;

C 50,7, H 7,02 theoret. Wert für Cyklopeptid, bei einem experimentell bestimmten Gehalt von 0,5% Pyridin.

Dieses Polymerisat wurde nun in Wasser gelöst, im Schacherl erschöpfend mit Äther extrahiert und nach Eindampfen und Trocknen im Hochvak. wieder analysiert, wobei folgende Werte erhalten wurden:
C 50,21, H 6,94.

Bei einem Polymerisat, bei dem das Pyridin durch Abdunsten im Vak. weitgehend entfernt wurde, wurden folgende Werte erhalten:
C 51,02, H 7,13 nach der Behandlung im Soxhlet;
C 50,25, H 7,10 nach der Behandlung im Schacherl;
C 51,64, H 7,00 theoret. Wert für das Cyklopeptid, bei einem experimentell bestimmten Gehalt von 4,08% Pyridin.

Da die untersuchten Stoffe höher molekular sind, können die analytischen Werte nicht als strenger Beweis für eine Cyklopeptidstruktur gewertet werden, da jene durch einen geringen Gehalt an Endgruppen oder anderen irgendwie gebundenen Fremdstoffen keine außerhalb der Fehlergrenzen fallende Änderungen erfahren würden.

Zur Frage 2 (S. 719): Für die Beurteilung der Struktur von Pyridinpolymerisaten des Sarkosin-N-carbonsäureanhydrids schienen uns zuerst *elektrophoretische Untersuchungen* von Interesse. Zu diesen wurden Zersetzungsprodukte verwendet, die (vgl. exper. Teil, S. 731) unter Verwendung eines besonders gereinigten Sarkosin-N-carbonsäureanhydrids und Pyridins im Hochvak. erhalten wurden. Es wurden 3 Präparate dargestellt (Tabelle 4).

Tabelle 4.

Präparat Nr.	Sarkosin-N-carbonsäureanhydrid in Gramm	Pyridin in ml
1	0,5	2,98
2	0,5	4,89
3	0,5	9,42

Mit diesen Präparaten wurden auch die Viskositätsbestimmungen in Alkohol ausgeführt, die in der Tabelle 10 enthalten sind.

Die elektrophoretische Untersuchung (freie Elektrophorese in der Apparatur von *H. Michl*[5]) ergab in einem Phosphatpuffer nach *Sörensen* (pH = 7,9, $\mu = 0{,}1$) folgende Ergebnisse:

Bis auf das Präparat 2, bei dessen Darstellung auch gewisse Unregelmäßigkeiten zu beobachten waren, sind die Produkte als einheitlich zu betrachten. Die Form der Gradientenkurve ist nicht ganz symmetrisch,

Tabelle 5.

Präparat Nr.	Beweglichkeit in $cm^2\ v^{-1}\ sec^{-1}$			
	Hauptmenge		Nebenmenge	
1	— 0,4	100%	0	0
2	— 0,5	97,4%	+ 0,8 — 3,0	1,4% 1,2%
3	— 0,7	100%	0	0

[5] *H. Michl*, Mh. Chem. 82, 23 (1951).

doch konnten auch bei verlängerten Versuchszeiten keine Auftrennungen beobachtet werden. Die Beweglichkeiten sind sehr gering, sie zeigen einen Anstieg mit der durch die Viskosität nachgewiesenen Zunahme der Teilchengröße. Weniger sorgfältig dargestellte Cyklopeptidpräparate sind inhomogener, aber es ist immer eine sehr langsam wandernde Hauptkomponente im Betrage von 97,5 bis 99% vorhanden, so daß durch die elektrophoretische Untersuchung das Vorliegen von Cyklopeptiden gestützt erscheint, und auch die *Papierelektrophorese* nach *H. Michl*[6] führt zum gleichen Schluß. Mit Sicherheit wird das Vorliegen einer größeren Zahl ionisierter Gruppen in dem untersuchten Produkt ausgeschlossen.

Zum gleichen Schluß führten die Ergebnisse der *elektrometrischen Titration*:

Präparat 2 und 3 wurden nach der elektrophoretischen Untersuchung phosphatfrei dialysiert, im Vak. über P_2O_5 eingetrocknet und zuerst mit 0,2 n HCl bis zu einem pH-Wert von 2,0 eingestellt. Dann wurde mit 0,2 n NaOH bis zum pH = 12 titriert. Die Titrationskurven zeigen keine Stufen, die auf eine schwache Säure oder Base hindeuten würden.

Aber auch auf chemischem Wege ist das Vorliegen von Cyklopeptiden in den Pyridinzersetzungsprodukten des Sarkosin-N-carbonsäureanhydrids zu stützen. Wir haben uns dabei der Umsetzung mit dem *Reagens von Sanger*, dem 2,4-Dinitro-1-fluorbenzol (DNFB) bedient. Aus dem Pyridinzersetzungsprodukt Nr. 4 der Tabelle 1 wurde, wie im exper. Teil näher beschrieben wird, das Dinitrophenylderivat (DNP-Derivat) dargestellt und entsprechend aufgearbeitet. Es wurde letzten Endes der Gehalt an DNP-Resten in dem mit DNFB behandelten Polysarkosin kolorimetrisch bestimmt und auf DNP-Sarkosin umgerechnet. Es ergab sich im DNP-Polysarkosinderivat ein Gehalt von 0,222% DNP-Sarkosin; daraus würde sich ein Molekulargewicht von 114800 berechnen, wenn das Peptid als offenkettig angesehen wird. Da aber ein derartig hohes Molekulargewicht äußerst unwahrscheinlich ist, wird man neben kürzeren, offenen Ketten hauptsächlich Cyklopeptide annehmen müssen.

Wir haben es also mit diesen Versuchen wahrscheinlich gemacht, daß in den *Pyridinzersetzungsprodukten* des Sarkosin-N-carbonsäureanhydrids vorwiegend *Cyklopeptide* vorliegen, über deren Molekulargröße allerdings noch keine exakten Angaben gemacht werden können.

Es wurden auch Versuche angestellt, über die im exper. Teil näher berichtet wird, die *Teilchengröße durch Diffusionsmessungen* (vgl. S. 732) zu bestimmen. Die Schwierigkeiten, die sich hierbei ergeben, liegen in der Abweichung vom *Fick*schen Gesetz, wie sie vor allem bei dem mit wenig Pyridin erhaltenen Polymerisationsprodukt auftraten, und in der

[6] *H. Michl*, Mh. Chem. **82**, 489 (1951).

Wahl der Beziehung zwischen Diffusionskonstante und Teilchengröße. Im vorliegenden Fall errechneten sich mit Hilfe der für Proteine abgeleiteten *Polson*schen Formel für eine Fraktion, die unter Verwendung von viel Pyridin erhalten worden war, eine Teilchengröße von 22000.

Der Pyridinzersetzung sind, wie der eine von uns *(F. W.*[1]*)* schon vor längerer Zeit angegeben hatte, alle N-Carbonsäureanhydride zugänglich, die am Stickstoff unsubstituiert sind, und von den N-substituierten nur solche, die andere als aromatische Reste tragen; also von N-Carbonsäureanhydriden der allgemeinen Formel I (S. 718) nur solche, bei denen R = H, Alkyl, Aralkyl oder Cykloalkyl ist. Dies konnten wir an einer Reihe neuer Versuche wieder bestätigen. Die Zersetzungsgeschwindigkeit der verschiedenen N-Carbonsäureanhydride ist aber nicht gleich groß. Quantitative Messungen haben wir mit Pyridin als zersetzendem Agens noch nicht angestellt. Qualitativ aber ließ sich vorderhand folgendes feststellen: während z. B. die N-Carbonsäureanhydride von Glykokoll, Phenylalanin und Sarkosin bei Zimmertemperatur in 1 Std. vollkommen zersetzt sind, dauert die Zersetzungsreaktion mit anderen N-Carbonsäureanhydriden viel länger; beim N-Isobutylglycin-N-carbonsäureanhydrid beginnt sichtbare CO_2-Entwicklung erst nach etwa 12 Stdn.; beim N-Cyklohexyl-glycin-N-carbonsäureanhydrid beginnt Trübung (Ausfall des entsprechenden Diketopiperazins) und Gasentwicklung erst nach etwa 36 Stdn. Ein aromatisch substituiertes N-Carbonsäureanhydrid (in Formel I R′ = H und R = o-Tolyl) reagiert mit Pyridin im Verlaufe von einigen Tagen bei Zimmertemperatur überhaupt nicht, sondern kann unverändert zurückgewonnen werden.

Wir hatten ursprünglich die Absicht, die Abhängigkeit der Molekulargröße der bei der Pyridinzersetzung der N-Carbonsäureanhydride (vor allem wollten wir vorerst N-substituierte Glycine verwenden) gebildeten Cyklopeptide von der Art des Restes, der den Stickstoff substituiert, zu untersuchen. Da wir aber keine exakten Molgewichte bestimmen konnten, mußten wir uns darauf beschränken, die Menge des einfachsten Cyklopeptides, des entsprechenden Dioxopiperazins, zu bestimmen. Die folgende Tabelle 6 zeigt die erhaltenen Ausbeuten, die sehr verschieden sind. Es wurde immer 1 g des betreffenden N-Carbonsäureanhydrids mit 10 ml reinstem Pyridin zersetzt.

Tabelle 6.

N-Carbonsäureanhydrid	Ausbeute an 2,5-Dioxopiperazin in % d. Th.
N-Methylglycin	Spur
N-Äthylglycin	wenig
N-Isobutylglycin	8
N-Cyklohexylglycin	35,4
N-Benzylglycin	9
N-Phenäthylglycin	Spur

Die Menge des erhaltenen Diketopiperazins hängt aber auch von der Menge des Pyridins ab, das zur Zersetzung verwendet wird. Das haben wir an einem Beispiel näher untersucht: wurde N-Benzylglycin-N-carbonsäureanhydrid mit der 200fachen Gewichtsmenge Pyridin bei Zimmertemperatur zersetzt, so erreichte die Ausbeute an N,N'-Dibenzyl-2,5-diketopiperazin 80,7% d. Th.; diese Methode stellt auch somit eine sehr gute Darstellung dieses Diketopiperazins dar. Hier ist auch der beim Sarkosin-N-carbonsäureanhydrid auf Grund der Viskositätsbestimmungen erhobene Befund, daß die Bildung von Produkten niedrigeren Molekulargewichtes durch Verkleinerung der Konzentration des N-Carbonsäureanhydrids im Pyridin begünstigt wird, präparativ bewiesen worden. Ein Teil der erhaltenen Dioxopiperazine war bisher unbekannt. Über die Darstellungen und Eigenschaften dieser Verbindungen finden sich nähere Angaben im Versuchsteil.

Experimenteller Teil.

Darstellung der N-Carbonsäureanhydride und Reinigung der Zersetzungsmittel.

Die Darstellung der α-Amino-N-carbonsäureanhydride erfolgte zum Großteil ausgehend von der entsprechenden N-Carbalkoxyverbindung über die Säurechloride durch Erhitzen im Vak.[7]. Die Säurechloride wurden meistens unter Verwendung von Thionylchlorid dargestellt, doch erwies sich die Reinigung der aus diesen Säurechloriden hergestellten N-Carbonsäureanhydride als zeitraubend und verlustreich. Schneller konnte bei Verwendung von PCl_5 zur Darstellung des Säurechlorids gearbeitet werden und die aus den so erhaltenen Säurechloriden gewonnenen rohen N-Carbonsäureanhydride erwiesen sich auch als viel reiner. N-substituierte N-Carbonsäureanhydride wurden auch nach[7] aus den Carbalkoxyverbindungen mit Acetylchlorid und Acetanhydrid gewonnen; diese Darstellungsweise erwies sich besonders für die Gewinnung des Sarkosin-N-carbonsäureanhydrids als wertvoll. Das D,L-Phenylalanin-N-carbonsäureanhydrid und andere N-Carbonsäureanhydride wurden auch durch Einwirkung von Phosgen auf die Aminosäure in Toluollösung gewonnen[8].

Die allgemeinen Eigenschaften der N-Carbonsäureanhydride wurden bereits von verschiedener Seite beschrieben, so daß wir auch bei den neu dargestellten Verbindungen dieser Klasse von derartigen Angaben absehen können.

Die Reinigung der N-Carbonsäureanhydride ist wegen der sehr großen Empfindlichkeit dieser Verbindungen, vor allem gegenüber Spuren von Wasser, unter Umständen schwierig; sie erfolgte fast ausschließlich durch Umlösen oder Umfällung unter peinlichster Vermeidung von Feuchtigkeitszutritt; die Lösungsmittel wurden auf die übliche Weise absolutiert und aufbewahrt, die verwendeten Reaktionsgefäße dementsprechend vorgetrocknet. Einige wenige N-Carbonsäureanhydride konnten im Vak. der Quecksilberdampfstrahlpumpe destilliert werden.

---

[7] *F. Wessely, K. Riedl* und *H. Tuppy*, Mh. Chem. **81**, 861 (1950).
[8] *A. L. Levy*, Nature **165**, 152 (1950) und andere.

Auch der Reinigung der Zersetzungsmittel wurde die peinlichste Sorgfalt zugewendet:

a) Pyridin, das zuerst über das Perchlorat gereinigt worden war, wurde anschließend über KOH und BaO getrocknet. Die meisten Versuche wurden nun mit dem so gewonnenen Präparat, das über BaO aufbewahrt wurde, durchgeführt (Pyridin I). Zu einer aus 1,6 g Mg, 7,3 g Äthylbromid und 10 ml Äther bereiteten Lösung von C_2H_5MgBr wurden 60 ml des Pyridin I zugegeben. Von dem gebildeten Niederschlag wurde über eine mit *Raschig*-Ringen gefüllte Kolonne das Pyridin unter peinlichstem Feuchtigkeitsausschluß bei 13 Torr und 21° C in eine Vorratsflasche, die ebenfalls gegen Feuchtigkeitszutritt geschützt war, destilliert. Auch mit diesem Präparat Pyridin II) trat Zersetzung der N-Carbonsäureanhydride ein.

b) Das verwendete Chinolin wurde ebenfalls mit C_2H_5MgBr-Lösung versetzt und dann destilliert.

c) Isochinolin, Nicotinsäureäthylester, α-Chlorpyridin- α-Methoxypyridin reinigten wir durch Destillation unter Feuchtigkeitsausschluß, wobei aus der bei der richtigen Temperatur übergehenden Fraktion die ersten und letzten Anteile abgetrennt und nicht verwendet wurden. Die Reinheit des verwendeten Nicotinsäureäthylesters haben wir auch durch eine Mikro-*Zerewitinoff*-Bestimmung überprüfen lassen.

Pyridinzersetzung der α-Amino-N-carbonsäureanhydride.

Bis auf bestimmte Zersetzungversuche des Sarkosin-N-carbonsäureanhydrids, die weiter unten ausführlicher beschrieben werden, wurde folgendermaßen verfahren: zu der Einwaage des N-Carbonsäureanhydrids gaben wir bei Zimmertemp. die entsprechende Menge Pyridin. Nach beendeter Zersetzung, wobei wir nie über Zimmertemp. gingen, erfolgte die Aufarbeitung nach folgenden zwei Methoden:

Methode a. Das Pyridin wurde im Vak. bei Zimmertemp. oder etwas erhöhter Temp. abgetrieben und der Rückstand dann im Vakuumexsikkator über konz. Schwefelsäure so weit als möglich vom Pyridin befreit und dann erschöpfend mit Äther extrahiert.

Methode b. Aus der Lösung in Pyridin wurde durch Zusatz von Äther das Zersetzungsprodukt ausgefällt und dieses nach Filtration erschöpfend mit Äther behandelt.

Die bei den einzelnen N-Carbonsäureanhydriden erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 7 zusammengefaßt. Wir müssen wegen der gebotenen Kürze auf die genauere Beschreibung der Aufarbeitung der ätherlöslichen Produkte, aus welchen die entsprechenden Dioxopiperazine erhalten wurden, verzichten. Im Prinzip wurden diese durch eine geeignete Kombination von Kristallisation und Destillation gereinigt und immer durch Analyse, Schmp. und Mischschmp. eindeutig identifiziert.

Weitere Versuche mit Sarkosin-N-carbonsäureanhydrid.

Das für die folgenden Versuche verwendete Sarkosin-N-carbonsäureanhydrid wurde unter besonders sorgfältigen Bedingungen hergestellt (aus N-Carbäthoxysarkosin mit Acetylchlorid und Acetanhydrid nach der schon früher angegebenen Vorschrift[7]). Nach mehrmaligem Umlösen in der üblichen Weise unter P_2O_5-Abschluß wurde in einer Apparatur, die eine verkehrte Filtration unter Feuchtigkeitsausschluß ermöglichte, anschließend noch 2mal aus Chloroform-Petroläther umgelöst. Nach dem Waschen des Sarkosin-

Tabelle 7. Zersetzung der α-Amino-N-carbon-

Nr.	N-Carbonsäureanhydrid	Gramm	ml Pyridin		Zeit in Tagen	Aufarbeitung	Ausbeuten an ätherlöslichem Dioxopiperazin	Ausbeute an ätherunlöslichem Polymeren
1	D,L-Phenylalanin ..	1,0	10	(II)	1	a	0	quantitativ
2	D,L-Phenylalanin ..	1,0	3	(II)	1	b	0	„
3	N-Äthylglycin	2,8	25	(I)	5	a	Spuren	nicht genau bestimmt
4	N-Isobutylglycin...	1,8	18	(I)	5	a	0,1 g	nicht genau bestimmt
5	N-Cyklohexylglycin	9,3	75	(I)	5	a	2,5 g	nicht genau bestimmt
6	N-Benzylglycin	3,3	27	(I)	5	b	0,22 g	2,15 g
7	N-Benzylglycin	0,209	41,5	(I)	4	a	0,130 g	nicht genau bestimmt
8	N-Phenäthylglycin .	0,7	7	(I)	5	a	Spuren	0,55 g
9	Sarkosin	2,458	25	(I)	5	a	„	1,712 g
10	Sarkosin	5,762	58	(I)	5	b	„	nicht genau bestimmt

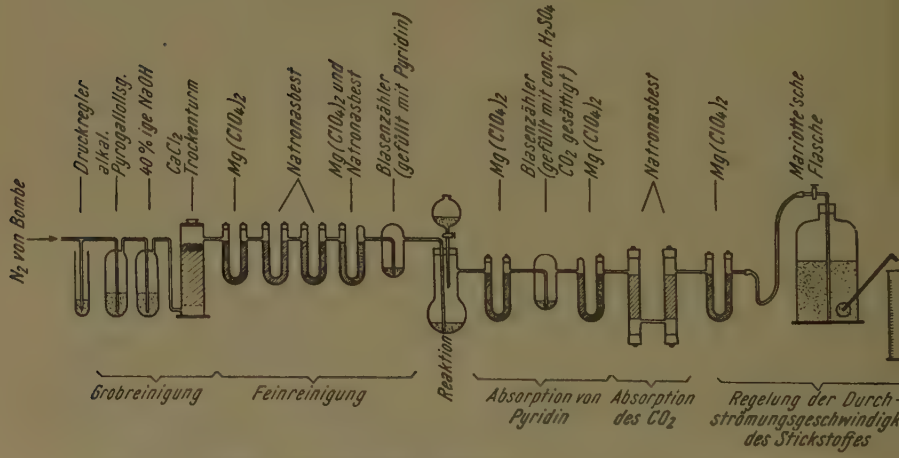


Abb. 1. Apparatur zur quantitativen Bestimmung von aus N-Carbonsäureanhydriden abgespaltenem CO_2.

N-carbonsäureanhydrids mit Chloroform-Petroläther wurde der Kolben von der Apparatur genommen und zusammen mit dem N-Carbonsäureanhydrid in einen vorbereiteten Vakuumexsikkator (gefüllt mit P_2O_5 und Paraffin) gegeben und unter Vorschalten eines P_2O_5-Rohres an der Ölpumpe einige Stdn. im Dunkeln getrocknet. Die Entnahme von Sarkosin-N-carbon-

säureanhydride mit Pyridin I oder II.

Analysen des Polymerisats				% Pyridin im Polymerisat	Anmerkung
berechnet		gefunden			
C	H	C	H		
73,48	6,17	73,31	6,19	nicht bestimmt	Die Analysen sind für Cyklopeptide berechnet.
73,48	6,17	73,56	6,21	„ „	
56,5	8,25	56,68	8,74	„ „	
63,7	9,74	63,36	9,62	„ „	
—	—	—	—	„ „	Dioxopiperazin fällt aus.
73,4	6,12	72,32	6,25	„ „	Zur Analyse wurden alle Polymerisate bei 0,02 Torr und 80 bis 100° C über P_2O_5 einige Stdn. getrocknet.
—	—	—	—	„ „	
74,5	6,84	73,71	6,91	„ „	
50,6	7,03	50,25	7,10	4,71	
50,6	7,03	50,95	6,69	0,5	

säureanhydrid aus dem Exsikkator erfolgte unter den gebotenen Vorsichtsmaßnahmen.

Zur Bestimmung der vollkommenen Reinheit des verwendeten Sarkosin-N-carbonsäureanhydrids wurde die thermisch abgespaltene CO_2-Menge gravimetrisch gemessen. Die Bestimmung wurde in einer Apparatur, wie sie Abb. 1 zeigt, und in der auch die Zersetzung mit Pyridin erfolgte, durchgeführt.

Für die *quantitative Bestimmung der CO_2-Menge*, die bei der Einwirkung von Pyridin auf die N-Carbonsäureanhydride entwickelt wird, war es notwendig, auf die Löslichkeit des CO_2 in Pyridin Rücksicht zu nehmen. Dazu wurde vor dem Zersetzungskolben, der in diesem Falle nur mit 5 ml reinstem Pyridin beschickt war, ein Kölbchen mit Tropftrichter und anschließend ein Trockenrohr vorgeschaltet. In das Kölbchen wurde eine genau gewogene Menge reinsten Na_2CO_3 gebracht und aus dem Tropftrichter langsam 10 ml Schwefelsäure (p. A., 1 : 2 mit Wasser verdünnt) eingetropft. Das CO_2 wurde wie bei den anderen Versuchen durch einen reinen, trockenen N_2-Strom in das vorgelegte Pyridin geleitet und nachher in der Absorptionsapparatur das CO_2 mit Natronasbest aufgefangen und gewogen. Die Durchströmungszeit und die Strömungsgeschwindigkeit wurde bei diesen Versuchen und den eigentlichen Zersetzungsversuchen genau konstant und gleichmäßig gehalten. Die Differenz aus der theoretisch zu erwartenden CO_2-Menge, die sich aus der Einwaage des Na_2CO_3 berechnen läßt, und der wirklich gefundenen CO_2-Menge ergibt die Menge CO_2, die in 5 ml Pyridin bei den gegebenen Versuchsbedingungen gelöst bleibt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 8 enthalten.

Zur Reinheitsprüfung wurde die in den Zersetzungskolben eingewogene Probe des Sarkosin-N-carbonsäureanhydrids 4 Stdn. auf 130 bis 140° erhitzt, das entwickelte CO_2 durch einen reinen Stickstoffstrom, wie zuerst beschrieben,

Tabelle 8.

Einwaage an Na_2CO_3 in g	Theoretische Menge CO_2 in g	Gefundene Menge CO_2 in g	Differenz in g	Differenz in %
0,49831	0,20684	0,20482	0,00202	0,97
0,50769	0,21074	0,20936	0,00138	0,65
0,50033	0,20817	0,20708	0,00109	0,53

in die Absorptionsröhrchen übergeführt und dann gravimetrisch bestimmt. Es wurde bei mehreren Versuchen 100 ± 0,5% der theoretisch berechneten Menge CO_2 gefunden.

Nun wurde in den Zersetzungskolben zu dem abgewogenen Sarkosin-N-carbonsäureanhydrid 5 ml reinstes Pyridin zufließen gelassen und die Bestimmung des entbundenen CO_2 wieder gravimetrisch durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2, S. 720 enthalten.

Die Zersetzung dieses reinsten Sarkosin-N-carbonsäureanhydrids wurde sowohl mit Pyridin I als auch mit Pyridin II wie bisher beschrieben, durchgeführt. Es zeigte sich bei Verwendung dieser beiden Pyridinsorten kein Unterschied. Das Reaktionsgemisch wurde entweder nach der Methode a oder b aufgearbeitet. Wir wollen aus der großen Anzahl der Versuche nur zwei folgen lassen, wobei wir gleichzeitig die *experimentelle Bestimmung des eingeschlossenen Pyridins* als Pikrolonat beschreiben.

Methode a: 2,458 g Sarkosin-N-carbonsäureanhydrid wurden mit 25 ml Pyridin zersetzt; nach 5tägigem Stehen wurde das Pyridin über konz. Schwefelsäure im Vak. bis zur Gewichtskonstanz entfernt, wobei 1,712 g Rohprodukt erhalten wurden (das sind 0,194 g = 12,78% über der theoretisch zu erwartenden Ausbeute von 1,518 g Polymerisat). Durch 4tägiges Extrahieren mit Äther im Soxhlet unter Feuchtigkeitsabschluß wurde eine Gewichtsabnahme erzielt, die auf eine teilweise Entfernung des Pyridins zurückzuführen ist. Die Gewichtsmenge des mit Äther extrahierten Polymerisats betrug 106,61% d. Th. 0,990 g dieses Stoffes wurden nun in 40 ml Wasser gelöst und 4 Tage mit Äther im Schacherl extrahiert. Der Äther wurde abgetrennt und mit alkohol. Pikrolonsäurelösung versetzt; die erhaltenen 0,190 g Pyridinpikrolonat entsprechen 0,0438 g Pyridin. Nach dem Umlösen aus Alkohol schmolzen die gelben Nadeln bei 248 bis 251° (Zers., Vakuumröhrchen, *Berl*-Block). Pyridinpikrolonat wurde zum Vergleich auch synthetisch hergestellt und hatte dann einen Schmp. von 248 bis 250° (dieselben Bedingungen wie oben).

$C_{15}H_{13}O_5N_5$ (343,3). Ber. C 52,48, H 3,82, N 20,40.

Gef. C 52,24, H 3,78, N 20,20.

Der Mischschmp. beider Präparate ergab unter den obigen Bedingungen keine Depression.

Durch die Extraktion des in Wasser gelösten Polymerisats mit Äther konnten also nach dem Obigen weitere 0,0438 g Pyridin, das sind 4,71% des Gewichtes des ursprünglichen Polymerisats erhalten werden. Das Gewicht des durch die beiden geschilderten Operationen gewonnenen Stoffes liegt also noch um 1,9% über dem für ein reines Cyklopeptid berechneten.

Methode b: 5,762 g Sarkosin-N-carbonsäureanhydrid wurden mit 58 ml Pyridin zersetzt, 3 Tage bei Zimmertemp. stehen gelassen, mit 250 ml absol. Äther gefällt und die weißen Flocken nach dem Absaugen mit absol. Äther

3 Tage im Soxhlet extrahiert. Im Äther befanden sich nur Spuren von Substanz. Die weitere Verarbeitung erfolgte wie beim obigen Beispiel beschrieben. Aus dem erhaltenen Pyridinpikrolonat errechnete sich ein Pyridingehalt von 0,5%. Die Analysen dieser Polymerisate sind in Tabelle 7 wiedergegeben.

Um ganz sicher zu sein, daß nicht doch ganz geringe Mengen von Wasser die Zersetzung des Sarkosin-N-carbonsäureanhydrids bewirken, wurde eine *Zersetzung im Hochvak.* in der Apparatur der Abb. 2 ausgeführt. Es wurde bei drei verschiedenen Konzentrationen des Anhydrids in Pyridin gearbeitet und so die Produkte der Tabelle 9 gewonnen, die für die Viskositätsbestimmungen in Alkohol, die elektrophoretischen Messungen und die elektrometrische Titration verwendet wurden.

Tabelle 9.

Präparat-Nr.	Sarkosin-N-carbonsäureanhydrid in g	ml Pyridin bei 0,5 g Einwaage	Konzentration = Mol Anhydrid pro Mol Pyridin
1	0,47629	2,98	$1{,}2 \cdot 10^{-1}$
2	0,44012	4,89	$7{,}2 \cdot 10^{-2}$
3	0,42825	9,42	$3{,}7 \cdot 10^{-2}$

Die Einwaage des N-Carbonsäureanhydrids wurde durch den seitlichen Ansatz *a* in das vorher im Hochvak. ausgeheizte Reaktionsgefäß *b* gebracht und dieser Ansatz sofort wieder abgeschmolzen. Nun wurde in ein mit dem Reaktionsgefäß durch eine Abschmelzkapillare *c* verbundenes Gefäß *d* durch einen seitlichen Ansatz *e* Bariumoxyd eingefüllt und durch diesen hierauf unter Durchleiten von trockenem Stickstoff trockenes Pyridin eingebracht. Nach Abschmelzen des Ansatzes *e* und Einfrieren des Pyridins über Bariumoxyd durch flüssige Luft wurden die Gefäße erneut bei *f* auf Hochvak. abgepumpt, das Pyridin aufgetaut, um darin gelöste Luft zu entfernen, wieder eingefroren und im Hochvak. beide durch die Abschmelzkapillare *c* verbundenen Gefäße bei *f* abgeschmolzen. Nun wurde vorsichtig das Pyridin zu dem mit flüssiger Luft gekühlten Sarkosin-N-carbonsäureanhydrid in *b* destilliert und danach die Abschmelzkapillare *c* abgeschmolzen. Das Pyridin wurde nun durch Eintauchen des Reaktionsgefäßes *b* in laues Wasser möglichst rasch aufgetaut, wobei bei Präparat 1 und 3 sofort eine CO_2-Entwicklung zu bemerken war; bei Präparat 2 trat erst nach einigen Min. eine schwache Gasentwicklung ein. Die Reaktionsgefäße der 3 Versuche wurden in einem Thermostaten durch 13 Stdn. genau auf 20° gehalten, hernach geöffnet und die klare Lösung des Polypeptids in Pyridin in eine Abdampfschale gespült und im Vakuumexsikkator bei 12 mm Hg das Pyridin durch Stehenlassen über konz. Schwefelsäure entfernt. Anschließend wurde das Polymerisat in Alkohol gelöst und durch Eintropfenlassen in die etwa 8fache Menge absol. Äther wieder ausgefällt, abzentrifugiert und über konz. Schwefelsäure

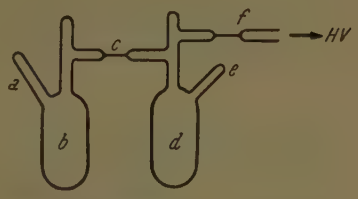


Abb. 2. Apparatur zur Hochvakuumzersetzung des Sarkosin-N-carbonsäureanhydrids.

im Vakuumexsikkator scharf getrocknet. Die ganz schwach bräunlich gefärbten, glasigen Polymerisate zeigten noch einen schwachen Pyridingeruch.

Von den erhaltenen drei Präparaten wurde die *Viskosität in Äthylalkohol* bei 20° bei verschiedenen Konzentrationen bestimmt. Wie aus Abb. 3 zu ersehen ist, ist die Abhängigkeit des η_{sp}/c von c nicht linear, was die Extrapolation auf die Konzentration Null unmöglich gestaltet. Es läßt sich auch keine Beziehung zwischen Grundviskosität und Molgewicht der erhaltenen Polymerisate angeben. Es ist jedoch durch die stets tiefer liegenden Werte von η_{sp}/c bei dem Polypeptid des Versuches 3 sehr wahrscheinlich gemacht, daß die Molekulargewichte der entstandenen Polypeptide mit sinkender Konzentration des N-Carbonsäureanhydrids abnehmen. Eine zahlenmäßige Angabe über die Höhe der Molekulargewichte läßt sich aber nicht machen. Es sei lediglich darauf hingewiesen, daß ein von *J. W. Breitenbach* und *F. Richter*[9] untersuchtes Sarkosinpolypeptid bei größenordnungsmäßig gleicher Viskosität in Alkohol wie die hier beschriebenen Produkte in Wasser ein osmotisch bestimmtes Teilchengewicht von etwa 6000 zeigte. Die nachfolgende Tabelle 10 enthält die Meßdaten der Viskositätsbestimmungen an den Präparaten der Tabelle 9 (graphische Darstellung in Abb. 3).

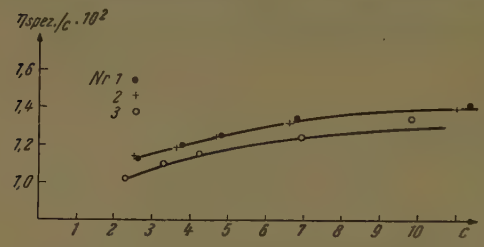


Abb. 3. Viskositäten von Sarkosinpolypeptiden der Tabelle 9 in Alkohol bei 20° C. (Werte in Tabelle 10.)

Tabelle 10.

Präparat 1: c = g/l	11,40	6,83	4,88	3,80	2,62
η_{sp}	0,158	0,091	0,060	0,045	0,029
$\eta_{sp}/c \cdot 10^2$	1,39	1,33	1,23	1,19	1,12
Präparat 2: c = g/l	11,05	6,62	4,73	3,68	2,55
η_{sp}	0,153	0,087	0,058	0,044	0,029
$\eta_{sp}/c \cdot 10^2$	1,38	1,31	1,24	1,18	1,14
Präparat 3: c = g/l	9,87	5,92	4,23	3,29	2,28
η_{sp}	0,130	0,072	0,048	0,036	0,023
$\eta_{sp}/c \cdot 10^2$	1,32	1,22	1,13	1,09	1,01

Die Werte für die *Viskositätsbestimmungen in Wasser* von Sarkosinpolymerisaten sind in Tabelle 11 wiedergegeben. Auch aus diesen Daten zeigt sich, daß die Viskositätswerte für Polymerisate, in konzentrierterer Lösung des N-Carbonsäureanhydrids in Pyridin dargestellt, höher sind als für solche, die in verdünnterer Lösung dargestellt wurden. Die in Tabelle 11 untersuchten Polymerisate waren nicht unter den extremen Bedingungen wie die Präparate der Tabelle 9 dargestellt worden.

Es wurde ferner versucht, mit Hilfe von *Diffusionsmessungen* größenordnungsmäßig das *Teilchengewicht* zu bestimmen. Die Bestimmung der Diffusionskonstanten selbst erfolgte auf Grund der Änderung des Brechungs-

[9] Makromol. Chem. 4, 262 (1950).

Tabelle 11.

Polymerisat aus g NCSA	ml Py.	Nr.	c_v	η_{sp}	η_{sp}/c_v
0,5	1	1	10,113	0,2195	0,0217
			5,0565	0,1062	0,0210
			2,5283	0,0506	0,0200
0,5	2,5	2	10,107	0,1858	0,0184
			5,0535	0,0904	0,01788
			2,5268	0,0437	0,0173
0,5	5	3	10,113	0,1769	0,0175
			5,0565	0,0864	0,01706
			2,5283	0,0407	0,01612
0,5	10	4	10,303	0,1758	0,01706
			5,152	0,0864	0,01675
			2,576	0,0407	0,0158
0,5	25	5	10,094	0,1728	0,0171
			5,047	0,0824	0,01628
			2,5235	0,0397	0,01574
0,5	50	6	10,181	0,1678	0,01648
			5,0905	0,0795	0,01562
			2,5453	0,03878	0,01522
			1,2726	0,0179	0,01405

gradienten mit der Methode der gekreuzten Spalte in der Elektrophoreseapparatur nach *H. Michl*[5]. Als Lösungsmittel diente ein Gemisch aus 98% Wasser und 2% Pyridin. Die Versuchstemp. war 15°. Berechnet wurde die Diffusionskonstante aus der größten Ordinate und der Fläche der Gradientenkurve[10]. Die so erhaltenen Diffusionskonstanten extrapolierten wir auf unendliche Verdünnung und setzten sie, sowie das aus der Viskosität berechnete Achsenverhältnis und das spezifische Volumen in die von *A. Polson*[11] angegebenen Gleichungen ein. Die Ergebnisse waren im einzelnen: bei der Sbst. 5 der Tabelle 11 war der Diffusionskoeffizient zeitlich konstant und die Abweichung von der *Gauß*schen Verteilungskurve gering; die Substanz dürfte demnach einen ziemlich einheitlichen Polymerisationsgrad aufweisen. Die Diffusionskonstante betrug $D_\infty^{20} = 6{,}5\ cm^2\ sec^{-1}$; nach *A. Polson* errechnete sich eine Teilchengröße von 22000. Die Sbst. 2 der Tabelle 11 dürfte einen wesentlich uneinheitlicheren Polymerisationsgrad haben. Sie zeigt starke Abweichungen vom *Fick*schen Gesetz; die Diffusionskonstante fiel von 9,0 auf $2{,}3\ cm^2\ sec^{-1}$; der Mittelwert lag bei $D_\infty^{20} = 4{,}4\ cm^2\ sec^{-1}$. Analog zum Vorstehenden konnte man daraus Teilchengrößen von 8200 bis 500000 und eine mittlere Teilchengröße von 70000 berechnen. Auffällig war, daß wäßr. Lösungen des Sarkosinpolymerisats einen sehr deutlichen *Tyndall*-Effekt zeigten, während alkohol. Lösungen vollkommen klar waren. Dies und die geringere Viskosität der alkohol.

[10] *H. Neurath*, Chem. Rev. **30**, 357 (1942).
[11] *A. Polson*, Kolloid-Z. **88**, 51 (1939).

Lösungen könnte man durch eine stärkere Aggregatbildung in der wäßr. Lösung erklären.

Die Sbst. 3 der Tabelle 11 wurde ferner *elektrophoretisch* untersucht. Es war zu erwarten, daß offenkettige Teilchen wegen ihrer polaren Gruppe schneller wandern als cyklische Teilchen gleicher Größe. Die freie Elektrophorese erfolgte in der Apparatur nach *H. Michl*[5] bei einem Spannungsgefälle von 3,67 V/cm in einem Phosphatpuffer von pH = 7,9 und $\mu = 0{,}1$. Die Versuchsdauer erstreckte sich auf 5 Stdn. Die quantitative Auswertung ergab:

Beweglichkeit in 10^{-5} cm^2 sec^{-1} v^{-1}	0,5—1,3	4,7	7,6	12,0
Relat. Konz. der betreffenden Komponente.	97,1%	1,6%	0,8%	0,5%

Die Hauptmenge erweist sich als elektrophoretisch einheitlich und zeigt eine nur sehr geringe Wanderungsgeschwindigkeit. Die schneller wandernden Komponenten dürften offenkettig und von niedrigerem Polymerisationsgrad als die Hauptkomponente sein.

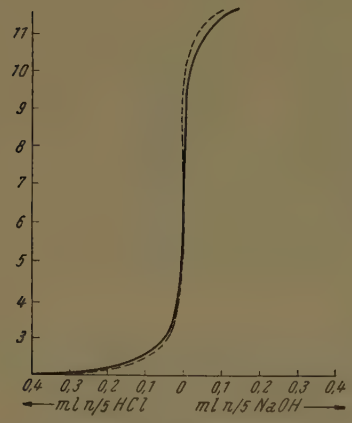


Abb. 4. Elektrometrische Titration von Präparat 2 (----) und Präparat 3 (—),

Um exaktere Aussagen machen zu können, wurden auch die im Hochvak. erhaltenen Polymerisate (vgl. S. 731 und 723) der elektrophoretischen Untersuchung unterworfen. Die Untersuchung erfolgte in demselben Phosphatpuffer nach *Sörensen* wie oben angegeben. Die Ergebnisse sind auf S. 723 angeführt.

Die Sbst. 3 der Tabelle 11 wurde ferner *papierelektrophoretisch* in der Anordnung nach *H. Michl*[6] untersucht. Als Lösungsmittel diente ein wäßriges Essigsäure-Pyridin-Gemisch nach *H. Michl* mit einem pH = 4,0. Das mittlere Spannungsgefälle war 49,0 V/cm, die Versuchsdauer betrug 1 Std. Auch bei dieser Versuchsanordnung wanderte die Hauptkomponente praktisch nicht. Bei längerer Versuchsdauer ziehen sich die Komponenten stark auseinander, doch auch dann bleibt die Hauptmenge in der Nähe der Ausgangsstellung.

Elektrometrische Titration von zwei im Hochvak. dargestellten Polymerisaten (Präparate 2 und 3 der Tabelle 9): nach der Durchführung der elektrophoretischen Untersuchungen wurde zur Entfernung des Phosphats dialysiert, im Vak. über P_2O_5 eingetrocknet und 75 mg in 5 ml Wasser gelöst. Zuerst wurde mit 0,2 n HCl bis zu einem pH = 2,0, anschließend mit 0,2 n NaOH bis zu einem pH = 12,0 titriert. Die Messung erfolgte mit einem *Beckman*-pH-Meter Modell G. Die Titrationskurven der beiden Sarkosinpolymerisate zeigen keine Stufen (Abb. 4), die auf eine schwache Säure oder eine schwache Base hindeuten würden. Der Kurvenverlauf entspricht weitgehend dem einer starken Säure mit einer starken Base.

DNP-Sarkosin: Die Umsetzung von Sarkosin mit 2,4-Dinitrofluorbenzol wurde in der üblichen Weise durchgeführt. Aus wenig verd. Methanol umgelöst, wurden gelbe Kristalle vom Schmp. 173 bis 175° erhalten; nicht hygroskopisch, gut löslich in Methanol, Äthanol, Aceton; wenig löslich in Äther, Wasser und Benzol.

$O_9H_9C_6N_3$ (255,2). Ber. C 42,3, H 3,53. Gef. C 42,3, H 3,59.

DNP-Polysarkosin: 0,2002 g Sbst. 4 der Tabelle 11 wurden mit 8 ml Äthanol, 2 ml dest. Wasser, 0,8 g $NaHCO_3$ und 0,4 g DNFB 2 Stdn. bei Zimmertemp. geschüttelt und anschließend der Alkohol bei tiefer Temperatur im Vak. abdestilliert. Nun versetzt man mit 30 ml Wasser und extrahiert eine Woche lang im Schacherl mit Äther; auch nach dieser Zeit war der Ätherextrakt noch immer gelb gefärbt. Die Ätherextrakte wurden eingedampft, mit konz. HCl 12 Stdn. unter Rückfluß gekocht, im Vak. zur Trockene gebracht und nach Lösen in ganz wenig Wasser papierchromatographisch auf Sarkosin untersucht: negativ (die Gelbfärbung des Ätherextrakts rührt also nicht von DNP-Sarkosin oder DNP-Polysarkosin her, sondern ausschließlich von Dinitrophenol). Die Abwesenheit von Sarkosin im Ätherextrakt ist somit eindeutig gegeben, da auch gefunden wurde, daß sich DNP-Sarkosin bei 12stündigem Kochen mit konz. HCl teilweise spaltet, was beim DNP-Polysarkosin ebenfalls eintritt.

Die wäßr. Lösung der Ätherextraktion wurde nun mit 10 ml konz. HCl angesäuert und 10mal mit Benzol ausgeschüttelt. Die selbe benzolische Lösung wurde dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und anschließend an Silicagel + 55% Wasser chromatographiert, mit Benzol nachgewaschen und mit Wasser eluiert. Das Eluat wurde mit der wäßr. Lösung von der Benzolausschüttelung vereinigt, mit $NaHCO_3$ genau neutralisiert, ein Überschuß von $NaHCO_3$ (11 g) zugegeben, mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt und im *Beckman*-Spektrophotometer die Extinktion bei 390 mμ bestimmt. Sie betrug $E = 0{,}299$, das entspricht nach Abb. 5 4,45 γ DNP-Sarkosin/ml Lösung, das heißt 0,222% des eingesetzten Polysarkosins gegen als DNP-Sarkosin vor. Dieser Wert dürfte durch noch vorhandene Spuren Dinitrophenol, die nicht vollständig entfernbar sind, nach oben verfälscht sein, der wirkliche Wert dürfte tiefer liegen, also noch weniger DNP-Sarkosingruppen vorhanden sein. Der geringe Wert für freie Aminogruppen im untersuchten Polysarkosinderivat stimmt mit den anderen Versuchsergebnissen bei diesem Polymerisat überein; wir dürfen nach allem schließen, daß bei Verwendung der Hochvakuumpolymerisate praktisch keine Umsetzung erhalten wird.

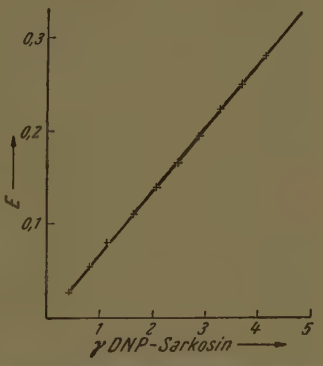


Abb. 5. Eichkurve für DNP-Sarkosin bei Wellenlänge 390 mμ und dem Salzgehalt des Versuches.

Zersetzung der α-Amino-N-carbonsäureanhydride mit Pyridinderivaten.

Die Ergebnisse mit Ausnahme der mit Nicotinsäureäthylester gewonnenen sind in der Tabelle 12 enthalten.

Die N-Carbonsäureanhydride wurden unter Feuchtigkeitsausschluß mit dem *Nicotinsäureäthylester* bei Zimmertemp. versetzt und bis zur beendeten Zersetzung stehen gelassen. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei den Pyridinzersetzungen auf S. 727 entweder nach Methode a oder b. Die Zersetzungen dauerten bei den verschiedenen N-Carbonsäureanhydriden länger als bei

Tabelle 12.

Nr.	N-Carbonsäureanhydrid	g	Zersetzendes Agens	Zeit	Aufarbeitung	g ätherunlösliches Polymeres	Analysen ber. für Cyclopeptid C	H	Analysen gef. C	H	% Zersetzungsagens im Polymerisat
1	D,L-Phenylalanin ..	1	Chinolin, 3 ml	1 Tag	b	0,69	73,48	6,17	73,47	6,14	
2	„ ..	1	Isochinolin, 3 ml	1 „	b	0,66	73,48	6,17	73,38	6,14	
3	„ ..	0,1	α-Methoxypyridin, 1 ml	5 Stdn.	a		73,48	6,17	71,30	6,20	6,30
									OCH_3 1,79		
4	Sarkosin	2,03	α-Chlorpyridin, 20 ml	2 Tage	a		50,6	7,03	51,21	6,71	4,61
									Cl 1,44		
5	„	2,03	„ 20 „	2 „	b		50,6	7,03	50,44	6,78	1,06
									Cl 0,33		

Tabelle 13.

Nr.	N-Carbonsäureanhydrid	g	NSE (ml)	Zeit	Ausbeute an in g		im Polymerisat		Polymeres löslich in	
					Polym.	Dioxopip.	% OC_2H_5	% NSE	NSE	Äther
1	Glycin	1,4612	15	5 Tage	0,791	0	4,83	16,25	nein	nein
					0,162	0	2,14	7,19	ja	„
2	Sarkosin	1,04	10	5 „	0,835	0,01	5,85	19,63	nein	„
					0,015	0			ja	„
3	N-Cyklohexylglycin.....	1,00	10	5 „	0,105	0,416	2,48	8,33	„	„
					0,453	0	4,50	15,12	„	ja
4	N-Benzylglycin	0,4	4	5 „	0,328	0	4,05	13,60	nein	nein
5	Phenylalanin	0,4136	4	7 „	0,288	0,02	1,06	3,56	ja	

Verwendung von Pyridin. Die Tabelle 13 orientiert über die erhaltenen Ergebnisse.

Glycin-N-carbonsäureanhydrid: 1,4612 g wurden mit 15 ml Nicotinsäureester bei Zimmertemp. stehen gelassen. Nach 12 Stdn. ist eine gallertige Fällung aufgetreten, während noch Kristalle vorhanden sind und dauernd CO_2-Entwicklung beobachtet werden konnte. Nach 36 Stdn. reagierte eine entnommene Probe noch stürmisch mit Anilin. Nach 5 Tagen war die Zersetzung beendet. Die Fällung wurde abfiltriert, mit Äther gewaschen, das weiße Pulver getrocknet und anschließend einen Tag im Soxhlet mit absol. Äther extrahiert. Eine *Zeisel*-Bestimmung dieses Produktes, das sich ab 210° verfärbt und bei 270° noch nicht geschmolzen ist, ergab 4,83% OC_2H_5. Daraus errechnet sich ein Gehalt von 16,25% Nicotinsäureester. Die Nicotinsäureesterlösung wurde mit dem Waschäther vereinigt und im Vak. von 1 Torr bei einer Maximaltemp. von 120° zur Trockene eingedampft. Nach dem feinen Pulverisieren des Rückstandes wurde er einen Tag lang mit Äther extrahiert und vor der *Zeisel*-Bestimmung bei 78° C/0,02 Torr/P_2O_5/6 Stdn. getrocknet. Es wurden 2,14% OC_2H_5 gefunden, das entspricht einem Nicotinsäureestergehalt von 7,19%. Die weiße Masse schmolz bei 175 bis 180° unter Verfärbung und Zersetzung, nachdem schon bei 150° Sinterung einsetzte. In den Ätherauszügen befanden sich nur Spuren Substanz, deren Aufarbeitung keine wesentlichen Ergebnisse zeitigte.

Sarkosin-N-carbonsäureanhydrid: 1,04 g wurden mit 10 ml Nicotinsäureester bei Zimmertemp. stehen gelassen; nach kurzer Zeit ist Gasentwicklung in der Lösung zu bemerken und es fällt ein reichlicher weißer Niederschlag aus. Nach 5 Tagen wurde die Fällung abfiltriert und 15 Stdn. mit absol. Äther im Soxhlet behandelt; der ätherunlösliche Anteil wurde 6 Stdn. bei 50 Torr bei Zimmertemp. im N_2-Strom getrocknet (über P_2O_5). Die Ausbeute betrug 0,835 g Präparat A (theoret. für reines Cyklopeptid ber. Ausbeute 0,642 g). Im Äther befanden sich nur Spuren Substanz. Die *Zeisel*-Bestimmung von Präparat A ergab 5,85% Äthoxyl = 19,5% Nicotinsäureestergehalt. (Zur Kontrolle wurde ein thermisch aus Sarkosin-N-carbonsäureanhydrid erhaltenes Sarkosinpeptid der *Zeisel*-Bestimmung unterworfen und dabei 0,2% Methoxyl gefunden. Die Methylimidgruppierung ist also, wie von vornherein zu erwarten war, gegen diese Behandlung stabil.) Die Hydrolyse von 0,1490 g des Präparats A mit 10 ml konz. HCl ergab ein rein weißes Produkt, dessen Papierchromatogramm sowohl für Sarkosin als auch für Nicotinsäure positiv ausfiel.

Die Nicotinsäureesterlösung wurde bei 100°/0,001 Torr zur Trockene verdampft und der Rückstand mit Äther extrahiert. Dabei blieben 0,015 g zurück, die nicht weiter untersucht wurden (amorphes Produkt, Polymerisat). Nach Verdampfen des Äthers wurden 10 mg Kristalle erhalten, die im Hochvak. sublimiert wurden; anschließend wurden geringe ölige Verunreinigungen mit Petroläther entfernt und nochmals im Hochvak. sublimiert. Dabei wurden weiße Nadeln vom Schmp. 146° erhalten, die im Mischschmp. mit N,N'-Dimethyl-2,5-dioxopiperazin keine Schmelzpunktsdepression ergaben.

Es wurde nun versucht, auch mit chemischen Mitteln den eingeschlossenen Nicotinsäureester nachzuweisen. 1,003 g des Polymerisats wurden in 40 ml Wasser gelöst und 10 Stdn. im Schacherl mit Äther extrahiert (0,2 g Nicotinsäureester sind aus 40 ml Wasser innerhalb von 6 Stdn. mit Äther quantitativ herauszuholen). Der Äther wurde abgetrennt und mit NaCl getrocknet; aus dieser Lösung wurde nun durch Zusatz von überschüssiger, alkohol. Pikrolonsäurelösung das Nicotinsäureäthylesterpikrolonat erhalten. Die

Ausbeute betrug 0,390 g = 14,2% Nicotinsäureester im Polymerisat. Das Rohprodukt wurde aus Alkohol umgelöst und der Schmp. zu 168,5° (Zers.) bestimmt. Der Mischschmp. mit synthetisch hergestellter Probe ergab keine Depression. Auch die Analysen ergaben die berechneten Werte. Die nach der Ätherextraktion verbliebene wäßr. Lösung wurde im Vak. zur Trockene eingedampft und im Rückstand noch 0,43% Äthoxyl = 1,43% Nicotinsäureester gefunden. Die Gesamtmenge des gefundenen Nicotinsäureesters betrug also 15,63% des Polymerisats. Es ergibt sich also zum ursprünglichen *Zeisel*-Wert von 19,5% Nicotinsäureester eine Differenz von nicht ganz 4%, was wir auf die Löslichkeit des Pikrolonats im Alkohol zurückführen.

N-Cyklohexylglycin-N-carbonsäureanhydrid: 1,00 g wurden mit 10 ml Nicotinsäureester 5 Tage bei Zimmertemp. stehen gelassen. Nach kurzer Zeit ist das gesamte N-Carbonsäureanhydrid in Lösung gegangen, nach 2 Tagen beginnt sich die Lösung zu trüben und es ist geringe Gasentwicklung zu bemerken. Die entstandene Fällung wurde abfiltriert und mit Äther gewaschen: Rückstand 0,416 g rein weißer Substanz, fast ausschließlich kristallin. Die Kristalle konnten nach Isolierung und Reinigung mittels Schmp., Mischschmp. und Analyse als das entsprechende Dioxopiperazin identifiziert werden. Im Äther waren noch 0,043 g Substanz enthalten.

Die Nicotinsäureesterlösung wurde bei 0,001 Torr/70° C eingedampft und der Rückstand mit Äther extrahiert; Rückstand 0,105 g mit 2,48% OC_2H_5, das sind 8,33% Nicotinsäureester. Aus dem Ätherextrakt wurden 0,453 g Substanz mit einem Gehalt von 4,50% Äthoxyl = 15,12% Nicotinsäureester erhalten.

N-Benzylglycin-N-carbonsäureanhydrid: 0,4 g wurden mit 4 ml Nicotinsäureester 5 Tage bei Zimmertemp. stehen gelassen. Aus der Lösung scheidet sich eine weiße Gallerte aus. Die gesamte Reaktionsmasse wurde mit absol. Äther versetzt, einige Zeit unter öfterem Rühren stehen gelassen, filtriert, mit Äther nachgewaschen, der Äther eingedampft und getrocknet. Unlöslich in Nicotinsäureester und Äther erwiesen sich 0,3280 g weiße Masse (enthält einige Kristalle) mit 4,05% OC_2H_5, das entspricht 13,6% Nicotinsäureester. Aus der Nicotinsäureester-Äther-Lösung wurden 0,023 g nicht näher untersuchter Substanz erhalten.

Phenylalanin-N-carbonsäureanhydrid: 0,4136 g wurden mit 4 ml Nicotinsäureester versetzt und die sofort erhaltene klare Lösung eine Woche bei Zimmertemp. stehen gelassen. Es konnte nur geringe Gasentwicklung bemerkt werden. Die Reaktionslösung wurde bei 0,3 Torr zur Trockene eingedampft und der amorphe, glasig erstarrte Rückstand 1 Tag im Soxhlet mit absol. Äther extrahiert. Das dabei erhaltene weiße, amorphe, unlösliche Produkt wog 0,288 g. Die *Zeisel*-Bestimmung ergab 1,06% Äthoxyl, entsprechend 3,56% Nicotinsäureester. Der Ätherextrakt wurde nach dem Abdestillieren des Äthers im Hochvak. destilliert (bis 220°/0,001 Torr), die dabei erhaltenen Kristalle, die durch ölige Produkte verunreinigt waren, wurden durch Umlösen und Sublimation im Hochvak. weiter gereinigt und so erhalten: 20 mg Phenylalaninanhydrid (3,6-Dibenzyl-2,5-dioxopiperazin) vom Schmp. 291 bis 292° und 10 mg kristallisierte Verbindung vom Schmp. 185 bis 188°, deren Konstitution wir nicht weiter untersucht haben, neben geringen Mengen eines Öles.

Darstellung der 2,5-Diketopiperazine.

N,N'-Diäthyl-2,5-dioxopiperazin: 10 g N-Äthylglycin-chlorhydrat, dargestellt nach der *Strecker*schen Methode[7], wurden durch Veresterung mit

25 ml absol. äthanol. Salzsäure in das Esterchlorhydrat übergeführt, aus dem in der üblichen Weise (Pottasche) der freie Ester dargestellt, in Äther übergeführt und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels durch Destillation bei 12 Torr gereinigt wurde.

Aus dem Ester wurde das Dioxopiperazin auf zwei verschiedene Arten dargestellt:

a) 5 g Ester wurden mit der gleichen Menge Wasser versetzt und bei Zimmertemp. stehen gelassen. Es bildet sich im Laufe von Wochen ein großer Kristall, der mit Äther gut gewaschen, pulverisiert und nachher sublimiert wurde (110°/0,015 Torr); dabei wurden stark lichtbrechende, weiße Kristalle vom Schmp. 129° erhalten. Die wäßr. Esterlösung ergab bei weiterem Stehen kleinere Kristalle. Die Gesamtausbeute ist unbefriedigend; diese Methode hätte nur Interesse zur Züchtung besonders schöner und großer Kristalle.

b) Der Ester wurde 36 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 180° erhitzt. Die beim Erkalten aus der rötlichbraunen Lösung ausgefallenen Kristalle wurden mit wenig Äther gewaschen und anschließend bei 110°/0,03 Torr sublimiert. Wir kristallisierten aus Äther unter Druck oder aus Aceton-Äther um.

$C_8H_{14}O_2N_2$ (170,2). Ber. C 56,45, H 8,29, N 16,46.
Gef. C 56,43, H 8,35, N 16,64.

N,N'-Diisobutyl-2,5-dioxopiperazin:

N-Isobutylglycin: Wurde entweder nach der *Strecker*schen Methode[7] oder durch reduktive Alkylierung[12] dargestellt. Dazu wurden 5 g Glykokoll in 200 ml 50%igem Alkohol, der 10 g Isobutyraldehyd enthielt, suspendiert und bei 15° unter Zusatz von 3 g 10%iger Pd-Tierkohle mit Wasserstoff hydriert, bis die Aufnahme 1660 ml betrug, was nach etwa 4 Stdn. erreicht wurde. Nach der Filtration und Abdampfen des Lösungsmittels wurden durch Behandeln mit absol. Äthanol weiße, glänzende Blättchen erhalten. Die alkohol. Mutterlauge wurde abgedampft, getrocknet, mit 50 ml Benzol extrahiert, filtriert und eingedampft; durch Umlösen aus Alkohol wurde noch eine geringe Menge Aminosäure gewonnen. Die Gesamtausbeute an N-Isobutylglycin betrug 4,2 g vom Schmp. 202 bis 203° (Zers.). Äquiv.-Gew. *(Willstätter)* gef. 133 (ber. 131).

N-Isobutylglycinäthylester: N-Isobutylglycin wurde mit der 10fachen Gewichtsmenge absol. Äthanol versetzt und bei 0° bis zur Sättigung trock. HCl-Gas eingeleitet; nach Stehen über Nacht wurde 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht und der Ester auf die übliche Weise aus dem Chlorhydrat in Freiheit gesetzt und in Äther aufgenommen. Sdp. 95°/12 Torr.

N,N'-Diisobutyl-2,5-dioxopiperazin: Diese Verbindung wurde auf verschiedene Weise dargestellt:

a) 0,65 g der Aminosäure wurden mit 5 ml Glycerin 5 Stdn. auf 170 bis 180° erhitzt. Nach Stehen über Nacht wurde mit Wasser verdünnt und mehrfach ausgeäthert. Der Rückstand der Ätherlösung ergab nach der Destillation im Hochvak. unscharf schmelzende Kristalle, die aus Äther unter Druck umgelöst wurden. Sie zeigten dann den Schmp. 140 bis 141°.

b) Durch Erhitzen des Esters im Druckrohr (innerhalb 48 Stdn. von 170° bis auf 200° ansteigend und dann weitere 24 Stdn. bei 200° gehalten). Nach Öffnen der Bombe wurde mit Äther gewaschen und die erhaltenen

[12] *R. E. Bowman* und *H. H. Stroud*, J. Chem. Soc. London 1950, 1342.

weißen Kristalle sublimiert, die dann nach dem Umlösen aus Äther unter Druck bei 140 bis 141° schmolzen.

$C_{12}H_{22}O_2N_2$ (226,3). Ber. C 63,68, H 9,80, N 12,38.
Gef. C 63,85, H 9,83, N 12,50, MG. 228 *(Rast)*.

Die verschiedenen Präparate erwiesen sich nach der Totalhydrolyse mit konz. HCl papierchromatographisch als identisch und einheitlich.

N,N'-Dicyklohexyl-2,5-dioxopiperazin: 1,01 g N-Cyklohexylglycinäthylester, der in der üblichen Weise aus der Aminosäure dargestellt worden war (Sdp. 113°/14 Torr), wurden im Druckrohr 24 Stdn. auf 190° erhitzt. Das teilweise kristallisierte, dunkelbraun gefärbte Reaktionsprodukt wurde nach Abdestillieren des unveränderten Esters im Wasserstrahlvak. an der Ölpumpe bei 0,05 Torr sublimiert und die erhaltenen Kristalle nach der Behandlung mit Petroläther aus Alkohol umgelöst. Ausbeute 0,12 g, Schmp. 225 bis 228°.

$C_{16}H_{26}O_2N_2$ (278,4). Ber. C 69,05, H 9,35, N 10,08.
Gef. C 69,09, H 9,36, N 10,33.

N,N'-Dibenzyl-2,5-dioxopiperazin: 1,05 g N-Benzylglycinäthylester wurden im Einschlußrohr 3 Tage auf 180° erhitzt und nach der Entfernung des unveränderten Esters bei 12 Torr im Hochvak. destilliert. Nach dem Umlösen des Destillats aus Alkohol wurden weiße Nadeln vom Schmp. 173 bis 173,5° erhalten.

N,N'-Diphenäthyl-2,5-dioxopiperazin: 10 g N-Phenäthylglycinäthylester, der auf die übliche Weise dargestellt wurde und den Sdp. 157°/12 Torr hatte, wurden im Einschlußrohr 60 Stdn. auf 180° erhitzt. Aus der gelblichroten Lösung schieden sich beim Abkühlen weiße Blättchen ab, die mit Äther gut gewaschen und aus Alkohol mehrmals umgelöst einen Schmp. 206 bis 210° zeigten.

$C_{20}H_{22}O_2N_2$ (322,4). Ber. C 74,5, H 6,88. Gef. C 73,92, H 6,85.

Die C, H-Bestimmungen wurden im mikrochemischen Laboratorium des II. Chemischen Universitätsinstitutes von Herrn Dr. *G. Kainz* ausgeführt.

Trennung von Gasen durch Sorptionsvorgänge. II.

Von

H. Wirth.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 7 Abbildungen.

(*Eingelangt am 5. Mai 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juni 1953.*)

In Fortsetzung einer früheren Arbeit[1], in der Versuche über die Trennung verschiedener binärer Gasgemische an Aktivkohle nach einem dort näher beschriebenen Verfahren durchgeführt worden sind, wird das Verhalten der gleichen Gasmischungen an Silikagel untersucht. Weiters wird noch die Trennung der Systeme N_2—O_2 und C_2H_6—C_2H_4—C_2H_2—CO_2 an Aktivkohle und Silikagel besprochen. Maßnahmen zur Erhöhung der Trennschärfe und die analytische Anwendung des Verfahrens werden erörtert und eine Vakuumapparatur für das Arbeiten mit Gasen wird beschrieben.

1. Im ersten Teil dieser Arbeit[1] ist gezeigt worden, daß an Aktivkohle eine weitgehende Trennung vieler Gasgemische möglich ist, wobei in einem Teil der Fälle die Trennwirkung so scharf ist, daß eine analytische Anwendung auch dort möglich ist, wo bisher Desorptionsmethoden nicht verwendet worden sind. Zur Vervollständigung dieser Untersuchungen war es nötig, noch das Verhalten einiger anderer Gasgemische kennenzulernen und den Unterschied in der Trennwirkung zwischen den beiden wichtigsten Adsorptionsmitteln, Aktivkohle und Silikagel, zu zeigen.

Es wurde bei den im folgenden beschriebenen Versuchen gefunden, daß sich Silikagel in vielen Fällen anders verhält als Aktivkohle, so daß sich z. B. die Reihenfolge, in der zwei Bestandteile desorbieren, umkehrt oder daß die Trennschärfe wesentlich verschieden ist.

2. Die Versuchsbedingungen wurden bei den vorliegenden Versuchen den in der früheren Arbeit angegebenen Bedingungen möglichst angepaßt. Es wurde wieder ein langes dünnes U-Rohr (Innendurchmesser 3 mm) verwendet, in dessen einem Schenkel sich das Adsorptionsmittel in einer 30 cm

[1] *H. Wirth*, Mh. Chem. 84, 156 (1953).

hohen Schicht befand. Die Desorption erfolgte im Vakuum, das Kühlgefäß mit flüssiger Luft wurde mit einer Geschwindigkeit von 1 cm/Min. gesenkt. Die Menge des Silikagels war 1,7 g, also etwas größer als die der Aktivkohle (0,7 g), entsprechend dem geringeren Adsorptionsvermögen des verwendeten Silikagels und dessen höherem spezifischem Gewicht. Das Silikagel war ein Blaugel der Silica-Gel-Limited Holygrove-Works England, ohne besondere Bezeichnung, von 0,5 bis 1 mm Korngröße.

Bei den Versuchen mit Aktivkohle wurde eine gekörnte Adsorptionskohle verwendet, die von der Firma *Th. Seitz*, Wien, unter dem Namen Optosorbol B geliefert wird. Dieselbe Kohle ist auch in Teil I der Arbeit verwendet worden. (Diese Angabe mußte erst ermittelt werden und sei an dieser Stelle nachgetragen.)

3. Die Trennungen N_2—O_2, N_2—Ar, N_2—CH_4, N_2—CO, CO—CH_4, O_2—Ar.

Die Trennung des Systems Stickstoff—Argon gelingt gut (Abb. 1). Das Verhalten des Gasgemisches an Silikagel ist ein völlig anderes als das an Aktivkohle, wo seine Trennung besonders schwer durchzuführen ist.

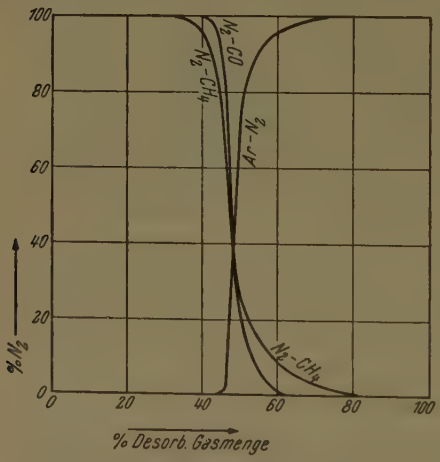


Abb. 1. Trennkurven für N_2—CO, N_2—CH_4, Ar—N_2 an Silikagel.

Das Gemisch Stickstoff—Sauerstoff ist sowohl an Aktivkohle wie auch an Silikagel schwer zu trennen, nur ist die Desorptionsreihenfolge in den beiden Fällen verschieden. An Aktivkohle desorbiert zuerst der Stickstoff, an Silikagel der Sauerstoff (Abb. 2). Die strichlierte Kurve in den folgenden Abbildungen gilt für Aktivkohle, die ausgezogene für Silikagel.

Die Trennung Kohlenoxyd—Methan ist an Silikagel nicht durchzuführen, es ist nur eine sehr geringfügige Anreicherung an Methan in der Anfangsfraktion und Kohlenoxyd in der Endfraktion festzustellen. An Aktivkohle ist im Gegensatz dazu, wie in Teil I der Arbeit gefunden worden ist, eine scharfe Trennung möglich, wobei zuerst reines Kohlenoxyd, dann Methan desorbiert.

Das System Stickstoff—Methan verhält sich an Silikagel etwas anders als an Aktivkohle. Die Desorptionsreihenfolge bleibt zwar gleich, die Trennschärfe an ersterem ist aber bedeutend geringer als an letzterem, so daß an eine analytische Verwendung nicht mehr gedacht werden kann (Abb. 1).

Sauerstoff und Argon sind an Silikagel noch schwerer zu trennen als an Aktivkohle (im Gegensatz zu Stickstoff—Argon).

Das Gemisch Stickstoff—Kohlenoxyd ist bei gleichbleibender Desorptionsreihenfolge an Silikagel mit geringerer Trennschärfe zu trennen (Abb. 1).

Bei den Systemen Methan—Äthan und Äthan—Propan war zu erwarten, daß ihr Verhalten an Silikagel sich von dem an Aktivkohle nicht unterscheiden werde, da die Bestandteile dieser binären Gemische eine sehr unterschiedliche Flüchtigkeit besitzen. Die Trennkurven seien hier nicht gezeigt.

Nach den bisherigen Ergebnissen kann man somit sagen, daß Silikagel bei den Gasen Stickstoff, Methan, Kohlenoxyd, Sauerstoff, Argon weniger gut zu einer analytischen Trennung geeignet ist als Aktivkohle, da es dort, wo mit Aktivkohle eine analytisch brauchbare Trennung durchzuführen ist, einen schlechteren Trenneffekt gibt und anderseits aber dort, wo eine Besserung gegenüber Aktivkohle erzielt werden kann, diese zur analytischen Anwendung nicht ausreicht. Zur präparativen Trennung Stickstoff—Argon oder zur Reinigung von Argon wäre Silikagel vorzuziehen.

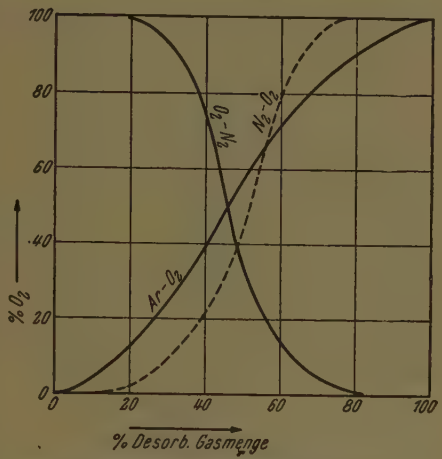


Abb. 2. Trennkurven für N_2—O_2 und Ar—O_2 an Silikagel ————, an Aktivkohle - - - - -.

3. Die Trennung C_2H_6—C_2H_4—C_2H_2—CO_2 an Aktivkohle und Silikagel.

Wie schon aus Teil I dieser Arbeit und aus den obigen Zeilen leicht zu ersehen ist, interessiert in erster Linie die Trennung solcher Gase, deren physikalische Daten nicht allzu weit voneinander entfernt liegen. Nachdem wir nun das Verhalten der schwer kondensierbaren Gase und des Methans besprochen haben, soll nun die Gruppe Äthan—Äthylen—Acetylen und Kohlendioxyd behandelt werden, welche Gase ähnliche physikalische Eigenschaften besitzen. Da die kritischen Temperaturen der Gase der 2. Gruppe um vieles höher liegen als die der 1. Gruppe, hat es natürlich keinen Zweck, die Trennung aller möglichen Gemische aus Gasen der 1. und der 2. Gruppe zu untersuchen. Wenn Methan von Äthan scharf getrennt werden kann, so gilt dies natürlich auch für

das System Stickstoff—Äthan. Zwischen den beiden Gruppen existieren nicht viele technisch wichtige Gase als Übergangsglieder. Gase, die sich den C_2-Kohlenwasserstoffen ähnlich verhalten, gibt es eine größere Anzahl. In unserem Falle wurde außer den C_2-Kohlenwasserstoffen nur noch das Kohlendioxyd in die Untersuchungen mit einbezogen.

Bei den C_2-Kohlenwasserstoffen und bei Kohlendioxyd ist besonders deutlich das unterschiedliche Verhalten verschiedener Adsorptionsmittel zu bemerken. Die Desorptionsreihenfolge ist an Aktivkohle: CO_2—(C_2H_4 + + C_2H_2)—C_2H_6. Äthylen und Acetylen konnten an Aktivkohle nicht getrennt werden. Die Trennkurve Äthylen—Kohlendioxyd an Aktivkohle ist vollkommen ähnlich der Trennkurve Methan—Kohlenmonoxyd an Aktivkohle (siehe Teil I der Arbeit).

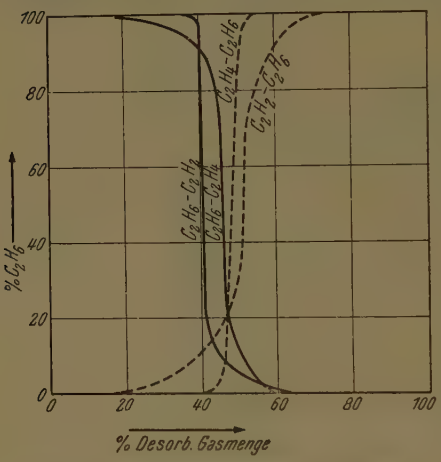


Abb. 3. Trennkurven für C_2H_6—C_2H_2 und C_2H_6—C_2H_4 an Silikagel – – –, an Aktivkohle - - - - -.

An Silikagel ist die Desorptionsreihenfolge: C_2H_6—(C_2H_4 + + CO_2)—C_2H_2. Hier konnten wiederum C_2H_4 und CO_2 nicht getrennt werden. Der Trennfaktor für dieses Gemisch liegt außerordentlich nahe bei eins, so daß praktisch das gesamte Gas in der Zusammensetzung, in der es adsorbiert wurde, wieder desorbiert. Sehr gute Trennwirkungen erzielt man für Äthylen—Äthan, Kohlendioxyd—Äthan und Kohlendioxyd—Äthylen an Aktivkohle und für Äthan—Äthylen, Kohlendioxyd—Acetylen und Äthylen—Acetylen an Silikagel. Die Trennkurve des Gemisches Äthylen—Acetylen an Silikagel ist nicht abgebildet, da sie der Trennkurve des Systems Äthylen—Äthan an Aktivkohle vollkommen gleich ist. In den Abb. 3 und 4 sind die Trennkurven der besprochenen Gemische an Aktivkohle und Silikagel dargestellt. Sie geben die Trennschärfe in jedem einzelnen Falle besser wieder, als dies durch eine Beschreibung möglich wäre.

Die gezeigten Trennkurven sollen keineswegs das erreichbare Maximum der Trennschärfe darstellen, sondern sie sollen nur einen Vergleich des Verhaltens verschiedener Gasmischungen unter gleichen experimentellen Bedingungen gestatten. Die Trennschärfe kann ohne Schwierigkeit so weit gesteigert werden, daß die Trennkurven der Abb. 1, 3 und 4 eine für analytische Zwecke brauchbare Steilheit erreichen.

5. Verbesserung der Trennschärfe.

Als Maß für die Trennschärfe wollen wir die Neigung der Wendetangente der Trennkurve ansehen, die wir im folgenden mit n bezeichnen wollen. Vorausgesetzt ist hierbei die theoretische Form der Trennkurve (Teil I der Arbeit). Es gilt dann die einfach abzuleitende Beziehung:

$$n = \frac{(\alpha - 1)\, 2\, a}{(\alpha + 1)\, b \,.\, \varrho \,.\, h \,.\, d^2 \pi}.$$

(Ableitung siehe am Schluß der Arbeit.)

Hierin bedeuten:

α = Trennfaktor,
ϱ = spezif. Gewicht des Adsorptionsmittels,
b = Gasbeladung (ccm Gas/g Adsorbens),
h = Höhe einer theoretischen Desorptionsstufe,
d = Durchmesser der Adsorbenssäule.
a = gesamte zur Trennung verwendete Gasmenge.

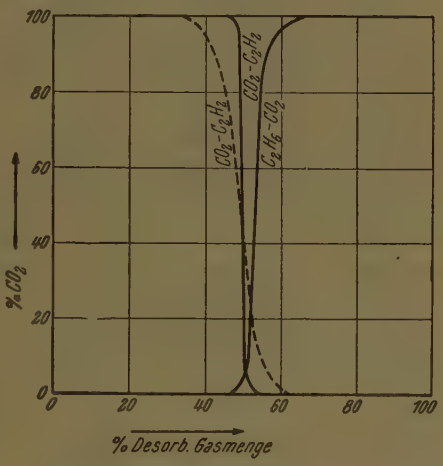


Abb. 4. Trennkurven für CO_2—C_2H_2 und CO_2—C_2H_6 an Silikagel ———, an Aktivkohle - - - - - -.

Wir sehen, daß die Trennschärfe dem Quadrat des Rohrdurchmessers verkehrt und der Gasmenge direkt proportional ist. Die Abhängigkeit von der Gasmenge rührt daher, daß wir bei der Darstellung der Trennkurven die desorbierte Gasmenge in Prozent der Gesamtgasmenge angeben. Je länger daher die Kohlensäule und je geringer ihr Durchmesser ist, um so schärfer ist die Trennung. Hierdurch wird allerdings der Diffusionswiderstand, den das Gas zu überwinden hat, sehr groß. Es hat sich aber gezeigt, daß es auch genügt, wenn man nur einen Teil der Kohlensäule verengt; als beste Lösung hat sich daher ein U-Rohr, wie es in Abb. 5 dargestellt ist, erwiesen. Wenn man den unteren Teil des Rohres auf den halben Durchmesser verengt, steigt tatsächlich entsprechend obiger Gleichung die Trennschärfe auf das Vierfache.

Die praktische Anwendung der Ergebnisse für die Analyse.

Man wird bei einer praktischen Anwendung des Verfahrens, je nach den zu erwartenden Bestandteilen, verschieden vorgehen. Das Desorptionsverfahren kommt natürlich in erster Linie dort in Frage, wo Edelgase

oder Kohlenwasserstoffe vorhanden sind, es ist aber auch sehr gut zur Analyse solcher Gase geeignet, deren qualitative Zusammensetzung unbekannt ist, bzw. von Gasen, in denen unbekannte Bestandteile vorkommen. Es kann leicht vorkommen, daß die Desorptionsanalyse ein ganz anderes Resultat ergibt als die technische Gasanalyse, da bei der letzteren unter Umständen organische Verbindungen, Dämpfe leicht flüchtiger Substanzen, Formaldehyd, Ammoniak und eine Reihe anorganischer Gase an falscher Stelle mitbestimmt werden. Es ist zur Analyse nicht notwendig, daß man alle in Frage kommenden Trennkurven kennt.

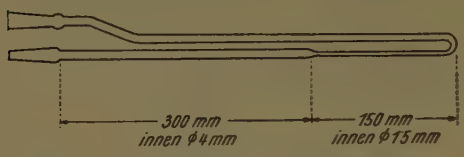


Abb. 5. U-Rohr für die Desorption mit erhöhter Trennschärfe.

Bei bekannter qualitativer Zusammensetzung sind die Anwendungsmöglichkeiten ebenfalls sehr mannigfaltig. An einem Beispiel sei erläutert, wie man z. B. die C_2-Kohlenwasserstoffe und Kohlendioxyd sehr elegant trennen kann. Man verwendet Silikagel als Adsorptionsmittel und führt die Trennung nach der beschriebenen Methode durch. Ist Kohlendioxyd vorhanden, so desorbiert zunächst Äthan, dann ein Gemisch Äthylen—Kohlendioxyd, dessen Durchbruch man wegen der niederen Wärmeleitfähigkeit von Kohlendioxyd sehr scharf feststellen kann, und zum Schluß kommt das Acetylen. Die Zusammensetzung des binären Gemisches Äthylen—Kohlendioxyd kann man gleich mittels der Wärmeleitfähigkeit ermitteln. Ist kein Kohlendioxyd vorhanden, so kann man eine bekannte Menge zusetzen. Abb. 6 zeigt die Trennung Äthan—Acetylen, wobei zur Erkennung des Durchbruches 3,5 ccm Kohlendioxyd zugesetzt worden sind. In Abb. 6 ist auf der Ordinate die Wärmeleitfähigkeit aufgetragen. Die senkrechten strichlierten Linien geben die theoretische Zusammensetzung an. Die verwendete Gasmenge war 38,1 ccm, die Zusammensetzung betrug 61,2% Äthan, 29,6% Acetylen, 9,2% Kohlendioxyd.

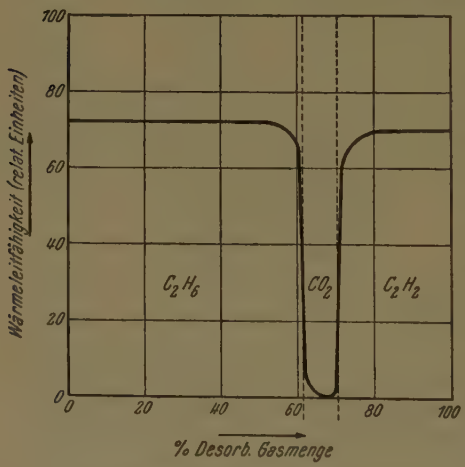


Abb. 6. Analytische Trennung C_2H_6—C_2H_2 mit einem Hilfszusatz von CO_2.

[2] *H. Wirth*, Mh. Chem. 84, 751 (1953).

Die Trennung der C_2-Kohlenwasserstoffe wurde hier untersucht, eil das Verhalten dieser Gase im allgemeinen interessierte und nicht ur um ihre analytische Trennung durch Desorption zu studieren. Die nwendung des Desorptionsverfahrens zur analytischen Trennung der $_2$-Kohlenwasserstoffe in einem Arbeitsgang mit der Trennung anderer asbestandteile ist wohl möglich, es dürfte aber zweckmäßig sein, die $_2$-Kohlenwasserstoffe in einer Fraktion zu sammeln und nachher ihre estimmung nach einer anderen Methode durchzuführen. Eine Methode, ie besonders dazu geeignet ist, die gesättigten und ungesättigten Kohlenasserstoffe im Anschluß an die Desorptionsanalyse zu trennen, ist die aktionierte Bromierung an Aktivkohle, worüber in einer gesonderten rbeit[2] berichtet wird. Diese Methode ist bei der Untersuchung der rennung der C_2-Kohlenwasserstoffe angewandt worden, da hier die ärmeleitfähigkeitsmethode nicht mehr gut brauchbar ist. Eine andere, hon lange bekannte Möglichkeit besteht in der Hydrierung der unesättigten Kohlenwasserstoffe.

Wie die beschriebenen Untersuchungen zeigen, haben wir tatsächlich ie Möglichkeit, eine große Zahl technisch wichtiger Gase in einem rbeitsgang gleichzeitig mit den Kohlenwasserstoffen durch Desorption nalytisch zu trennen, wobei die Kurven der vorliegenden Arbeit als ilfsmittel dienen sollen. Vielleicht können diese Untersuchungen aber ch für die präparative oder technische Anwendung der Sorptionsethoden Hinweise geben.

7. Apparatives.

Die Vakuumapparatur, die für die beschriebenen Versuche verwendet orden ist, zeigt Abb. 7. Da sie sich für die verschiedensten physikalisch-hemischen, anorganischen und analytischen Untersuchungen, bei denen ne exakte Handhabung von Gasen notwendig ist, besonders bewährt hat, ll sie genauer beschrieben werden.

Die Apparatur hat folgende Aufgaben zu erfüllen:

a) Quantitatives Abpumpen eines unter niedrigem Druck befindlichen ases und Sammeln über Quecksilber.

b) Abmessen von Gasproben in einer Bürette.

c) Aufbewahrung verschiedener Gasproben.

d) Es soll möglich sein, (eventuell an mehreren Stellen) die entsprechenden orrichtungen, die dem speziellen Versuchszweck angepaßt sind, anzuhließen (z. B. Reaktionsgefäße, Kölbchen, U-Rohre für Adsorptionsrsuche, Öfen für Reaktionen bei erhöhter Temperatur usw.).

Die Hauptbestandteile der Apparatur sind eine dreistufige Quecksilberiffusionspumpe (*1*) und eine *Töpler*-Pumpe[3] (*2*). *3* ist das Quecksilberuckgefäß der *Töpler*-Pumpe, deren Betätigung durch Druck mittels Kohlenoxyd aus einer Stahlflasche erfolgt. *4* ist eine Bürette, in der das mittels r *Töpler*-Pumpe abgepumpte Gas aufgefangen wird. In *5*, *6* und *7* können

[3] *K. Peters*, Chem. Fabrik **10**, 292 (1937).

verschiedene Gasfraktionen über Quecksilber aufbewahrt werden. Die Gefäße haben zwecks Quecksilberersparnis ein gemeinsames Niveaugefäß. Ihre Zahl kann nach Bedarf auch höher gewählt werden. Der Kolben *8* kann als Vorvakuumkolben oder zur Aufbewahrung einer größeren Gasmenge dienen. Wenn nötig, kann man auch mehrere solche Kolben anbringen. *9* ist eine Zelle zur Messung der Wärmeleitfähigkeit, welche in ein Temperaturbad (meist Eis) taucht. *10* ist ein geschlossenes Quecksilbermanometer

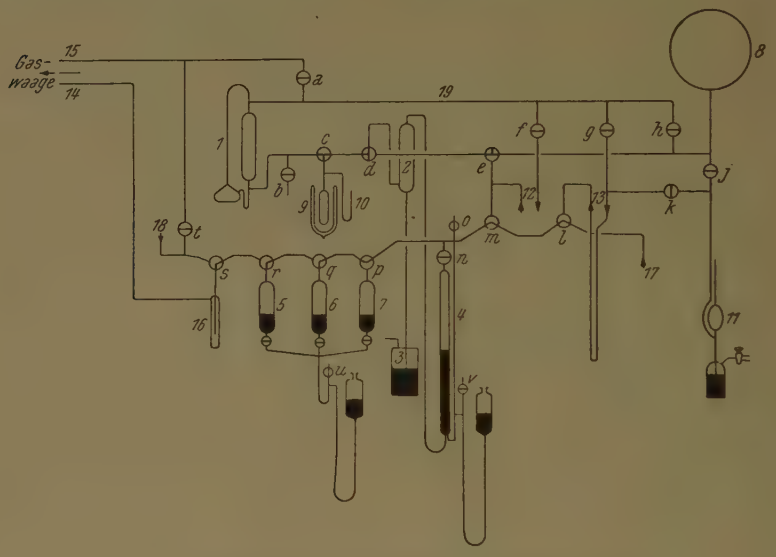


Abb. 7. Vakuumapparatur für eine exakte Handhabung von Gasen.

und *11* ist ein *McLeod*-Manometer. Bei *12* und *13* befinden sich Normalschliffpaare zum Anschluß der speziellen Versuchsanordnungen (bei *13* ist z. B. ein U-Rohr für die Desorptionsanalyse angeschlossen). Je ein Schliff der Schliffpaare führt über den Hahn *g* bzw. *f* zur Hochvakuumleitung *19*, während der zweite Schliff die Verbindung zur Bürette und zu den Gefäßen *5*, *6*, *7* herstellt, von welcher Seite man bei der Analyse die Gasprobe in das U-Rohr eintreten läßt. Die Abstände und die Stellung der Schliffe sind bei beiden Schliffpaaren gleich, so daß alle Zusatzteile an den Schliffpaaren *12* und *13* beliebig ausgewechselt werden können.

Das über *f* oder *g* abgesaugte Gas gelangt über *c* und *d* in die *Töpler*-Pumpe oder über *c*, *d* und *b* in den Vorvakuumkolben oder es kann über *f*, *c*, *d*, *b* und Schliffpaar *12* im Kreislauf gepumpt werden. Über *b*, wo das Vorvakuum angeschlossen ist, kann die Apparatur vor Inbetriebnahme evakuiert werden. Auf der Druckseite der Diffusionspumpe und somit in der Wärmeleitfähigkeitszelle *9* stellt sich entsprechend der Leistung der Diffusionspumpe immer ein Druck von ungefähr 10 bis 12 mm Hg ein, wodurch es möglich ist, am Meßinstrument der Wärmeleitfähigkeitsapparatur sofort mit einem Blick abzulesen, welches Gas im Moment von der Diffusionspumpe abgesaugt wird. Die Wärmeleitfähigkeitszelle gestattet es auch, Undichtigkeiten nach der bekannten Methode des Abtastens der Apparatur

mit einer Wasserstoffdüse sehr leicht zu finden. Wenn man kleine Undichtigkeiten an anderen Apparaturen zu suchen hat, braucht man diese nur bei *12* oder *13* anzuschließen und nach der bekannten Methode zu verfahren.

Über den Hahn *k* kann man Druckmessungen in einer bei *13* angeschlossenen Apparatur durchführen, über *j* kann man den Druck im Kolben *8* messen. Die Funktion der *Czako*-Hähne *p*, *q*, *r*, *m*, *l* und *n* geht aus der Zeichnung hervor; ihre Verbindungsleitung ist eine Kapillare.

Über den Hahn *s*, die Quecksilberfalle *16* und die Kapillare *14* kann ein Gas in die Gaswaage gebracht werden, über die Vakuumleitung *15* und den Hahn *a* kann es wieder quantitativ abgepumpt werden. Die direkte Verbindung *t* zwischen Hochvakuumseite und Vorratsgefäßen hat sich als zweckmäßig erwiesen. Die Bürette *4* besitzt zur bequemeren Ablesung ein Niveaurohr; der Hahn *o* gestattet auch bei kleinen Gasmengen eine Ablesung, indem man diese unter Unterdruck durchführt. Der Anschluß der Quecksilberniveaugefäße bei *u* und *v* verhindert erstens ein Eindringen von Luftblasen aus dem Gummischlauch in die Bürette bzw. in die Gefäße *5*, *6* und *7*, zweitens verhindert er ein ungewolltes Sinken des Quecksilbermeniskus unter eine bestimmte Höhe, was zum Eindringen von Luft führen könnte. Bei den Schliffen *17* und *18* kann die Verbindung mit verschiedenen Apparaturen oder Kolben bzw. die Zuführung von Gasproben unter Atmosphärendruck erfolgen.

Die Aufhängung der Apparatur, die von beiden Seiten bequem zugänglich ist, erfolgt auf einem Rundeisentraggerüst, frei über dem Boden, wie es von *A. Klemenc* in einer Arbeit[4] über Einrichtungen für das Arbeiten mit Quecksilber beschrieben worden ist. Die in obigen Ausführungen beschriebene Vakuumapparatur hat sich außer bei der Desorptionsgasanalyse auch bei anderen gasanalytischen Operationen, bei der Untersuchung von Adsorptionsvorgängen, Vorgängen in elektrischen Gasentladungen, heterogenen Gasreaktionen usw. bewährt.

Ableitung der Gleichung auf S. 745.

Der Trennfaktor α ist wie folgt definiert[1]:

$$\alpha = \frac{x_a'/x_b'}{x_a/x_b}; \tag{1}$$

hierin bedeuten x_a und x_b die Molenbrüche der Stoffe *a* und *b*, die gestrichenen Symbole beziehen sich auf die Gasphase, die anderen auf die adsorbierte Phase.

Die Neigung der Wendetangente an die Trennkurve ist gleich

$$n = \frac{x_a' - x_a}{\Delta a}; \tag{2}$$

Δa ist die auf einer Kohleschicht der Höhe *h* adsorbierte Gasmenge in Prozent der Gesamtgasmenge.

h ist die Höhe einer theoretischen Desorptionsstufe

$$\Delta a = \frac{b \cdot \frac{d^2\pi}{4} \cdot h \cdot \varrho}{a}. \tag{3}$$

[4] *A. Klemenc*, Z. Elektrochem. 44, 243 (1938).

Im Wendepunkt: $x_a = 0{,}5.$

$$x_b = 1 - x_a,$$

$$x_b' = 1 - x_a',$$

daher gilt:

$$\alpha = \frac{x_a'/(1-x_a')}{x_a/1-x_a} = \frac{x_a'(1-0{,}5)}{0{,}5\,(1-x_a')} = \frac{0{,}5\,x_a'}{0{,}5-0{,}5\,x_a'},$$

$$\alpha = x_a'(1+\alpha),$$

$$x_a' - x_a = \frac{\alpha}{1+\alpha} - 0{,}5 = 0{,}5 \cdot \frac{\alpha-1}{\alpha+1}. \qquad (4)$$

Setzen wir Gl. (3) und (4) in (2) ein, so erhalten wir:

$$n = \frac{(\alpha-1)\,2\,a}{(\alpha+1)\,b\,.\,h\,.\,\varrho\,.\,d^2\pi}.$$

Herrn Prof. Dr. *A. Klemenc* danke ich ganz besonders für seine Unterstützung und das Interesse, das er dieser Arbeit zukommen ließ.

Für die finanzielle Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit danke ich der Reuttener Textilwerke A. G., Herrn Dr. *Robert Thyll* und Herrn Direktor *Franz Kaniak*.

Der *van 't Hoff*-Stiftung in Amsterdam bin ich für die Gewährung von Mitteln zur Anschaffung von Geräten zu vielem Dank verpflichtet.

Die analytische Trennung von Äthan, Äthylen und Acetylen durch fraktionierte Bromierung an Aktivkohle.

Von
H. Wirth.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 5. Mai 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juni 1953.)

Es wird eine Methode zur analytischen Trennung von Äthan, Äthylen und Acetylen beschrieben, die darauf beruht, daß die drei Gase mit elementarem Brom bei verschiedenen Temperaturen genügend rasch reagieren. Dadurch, daß man die Reaktion an der Oberfläche eines Adsorptionsmittels vor sich gehen läßt, kann man die Trennung in einer Vakuumapparatur im Anschluß an die Desorptionsgasanalyse durchführen. Brom und die Reaktionsprodukte bleiben adsorbiert.

Zur analytischen Trennung von Kohlenwasserstoffen ist wohl die fraktionierte Desorption die geeignetste Methode. Wie an anderer Stelle[1] gezeigt wird, gelingt es auf diese Weise nicht nur, die Kohlenwasserstoffe verschiedener Kohlenstoffatomzahl zu trennen, sondern auch gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe gleicher Kohlenstoffatomzahl. Es dürfte aber trotzdem einfacher sein, gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe in einer Fraktion aufzufangen und nachher die Bestimmung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe gesondert durchzuführen. Da eine Bestimmung des in der Vakuumapparatur befindlichen Gases nach den Methoden der technischen Gasanalyse mittels nasser Absorptionsmittel zu umständlich wäre, verwendet *Peters*[2] die Methode der Hydrierung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

Es sei nun eine neue einfache Methode beschrieben, die es gestattet, im Gegensatz zur Hydrierungsmethode auch Äthylen und Acetylen

[1] *H. Wirth*, Mh. Chem. **84**, 741 (1953).
[2] *K. Peters* und *W. Lohmar*, Beitr. z. Z. Ver. dtsch. Chemiker Nr. 25.

nebeneinander zu bestimmen. Sie beruht auf der Reaktion der ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit Brom nach den Gleichungen:

$$C_2H_4 + Br_2 \rightarrow C_2H_4Br_2,$$

$$C_2H_2 + 2\,Br_2 \rightarrow C_2H_2Br_4.$$

Da aber Bromdampf in der Vakuumapparatur Hahnfett und Quecksilber sofort angreifen würde, wird das Brom an Aktivkohle adsorbiert in die Apparatur eingebracht. Die Bromierung geht somit an der Oberfläche

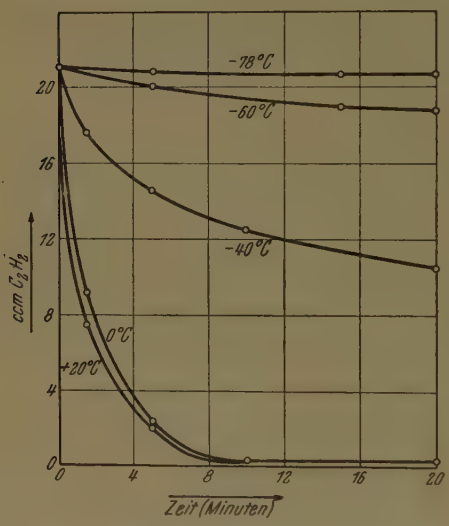


Abb. 1. Absorption von Acetylen an Bromkohle.

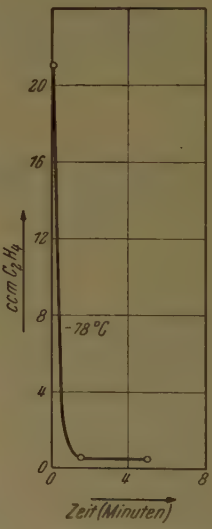


Abb. 2. Absorption von Äthylen an Bromkohle.

des Adsorptionsmittels vor sich. Die Bromierungsprodukte $C_2H_4Br_2$ und $C_2H_2Br_4$ bleiben an der Aktivkohle adsorbiert. Da das Acetylen schwerer mit Brom reagiert als das Äthylen, kann man durch geeignete Temperatureinstellung bewirken, daß zuerst das Äthylen und dann das Acetylen absorbiert wird. Es hat sich gezeigt, daß bei einer Temperatur unter — 78° C das Acetylen nicht angegriffen wird, während Äthylen rasch und quantitativ absorbiert wird. Die Abb. 1 und 2 zeigen die Volumsabnahme in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur bei Acetylen und Äthylen. Das Gas wurde jeweils nach 1,5, 5, 10, 15 und 20 Min. abgepumpt und in der Bürette abgemessen.

Wie man aus den Abbildungen ersieht, beträgt die Volumsabnahme des Acetylens bei — 78° C erst nach 20 Min. 1,5%, während Äthylen bei dieser Temperatur nach 1,5 Min. quantitativ absorbiert ist. (Der kleine Rest in Abb. 1 und 2 rührt von einer Verunreinigung durch Inert-

gas her.) Das Acetylen ist bei 0° C nach 10 Min. vollständig absorbiert. Das Äthan wird bis zu einer Temperatur von + 20° C unter den genannten Bedingungen nicht von Brom angegriffen.

Die verwendete Vakuumapparatur ist an anderer Stelle[1] beschrieben. Die Bromkohle wird in ein kurzes U-Rohr gebracht, welches an ein Schliffpaar der Apparatur angesetzt werden kann. Hierauf bringt man die Bromkohle auf entsprechende Temperatur und pumpt mittels der Diffusionspumpe das Gas im Umlauf über die Bromkohle. Die geeignetste Temperatur für die Absorption von Äthylen und Acetylen neben Äthan ist 0° C.

Zur Trennung Äthylen-Acetylen bringt man die Bromkohle nicht in ein U-Rohr, sondern in ein kleines Kölbchen, das man an die Vakuumapparatur anschließt, und in dem die Bromkohle eine flache Schicht bildet. Dies soll ein leichtes und quantitatives Abpumpen des bei — 78° schon stark adsorbierten Gases ermöglichen. Dann kondensiert man das zu untersuchende Gas mittels flüssiger Luft in dem Kölbchen, um alles Gas mit der Bromkohle in Berührung zu bringen, steigert dann die Temperatur auf — 78° und pumpt ab. Die Bromierung muß natürlich in allen Fällen bis zur Volumskonstanz erfolgen.

Die Herstellung der Bromkohle erfolgt in der Weise, daß man gut entgaste Aktivkohle in einem Glasrohr mit Brom befeuchtet und dann einige Minuten unter leichtem Erwärmen mit dem Bunsenbrenner einen trockenen Luftstrom durchleitet, damit der Bromüberschuß entfernt wird. Nachdem man die Bromkohle in das U-Rohr gebracht hat, überschichtet man auf beiden Seiten mit einer kleinen Menge unbeladener Aktivkohle, wodurch das Eindringen von Bromdämpfen in die Apparatur sicher vermieden wird. Die so hergestellte Bromkohle enthält etwa 0,4 g Brom je 1 g Aktivkohle. Aus dieser Angabe und aus der Reaktionsgleichung kann man die für eine Bestimmung notwendige Menge Bromkohle abschätzen. Man soll nie einen zu großen Überschuß und für jede Bestimmung frische Bromkohle verwenden.

Herrn Prof. Dr. *A. Klemenc* danke ich für sein großes Interesse und für die Unterstützung, die er dieser Arbeit zukommen ließ.

Zum Mechanismus der Reaktion zwischen Hydrazin und Permanganat.

Von

E. Abel.*

(Eingelangt am 11. Juni 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 25. Juni 1953.)

Der Mechanismus der Reaktion zwischen Hydrazin und Permanganat wird im Sinne der jüngst dargelegten Chemie des NH_2-Radikals entwickelt. Betätigt sich hierbei Hydrazin in der Tat sowohl reduzierend als oxydierend, so muß es parallel dem Vorgang $MnO_4^- + N_2H_4 \rightarrow Mn^{2+} + N_2$ zu Zersetzung von Hydrazin im Sinne der Reaktion $3\,N_2H_4 \rightarrow N_2 + 4\,NH_3$ kommen, die als Manganionkatalyse des Hydrazins anzusprechen wäre. In diesem Fall ist zu erwarten, daß das Aufteilungsverhältnis $\frac{\Delta\,MnO_4^-}{\Delta\,N_2H_4}$ mit sinkenden Ausgangskonzentrationen sinkt und einem Grenzwert zustrebt. Seinerzeitige Beobachtungen von *Cuy*, *Rosenberg* und *Bray* liegen in der Tat in dieser Richtung.

Im Zuge einer Reihe von Publikationen, die — vielfach von analytischem Standpunkt — das Verhalten von Hydrazin gegenüber verschiedenen Oxydationsmitteln zum Gegenstand hatten, haben vor etwa drei Jahrzehnten *W. C. Bray* und Mitarbeiter[1] auch die Reaktion zwischen Hydrazin und Permanganat[2] behandelt, ohne jedoch zu einem die

* 63, Hamilton Terrace, London, N. W. 8.

[1] *W. C. Bray* und *E. J. Cuy*, J. Amer. Chem. Soc. **46**, 858 (1924). — *E. J. Cuy* und *W. C. Bray*, ebenda **46**, 1786 (1924). — *E. J. Cuy*, ebenda **46**, 1810 (1924).

[2] *E. C. Cuy*, *M. E. Rosenberg* und *W. C. Bray*, J. Amer. Chem. Soc. **46**, 1796 (1924). Diese Arbeit sei in erster Reihe herangezogen, da vorzugsweise sie es ist, der definierte Verhältnisse entnommen werden können. Siehe ferner *A. G. Houpt*, *K. W. Sherk* und *A. W. Browne*, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **7**, 54 (1935); vgl. auch *R. E. Kirk* und *A. W. Browne*, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 237 (1928) und weiterhin *J. M. Kolthoff*, ebenda **46**, 2009 (1924). In den angeführten Arbeiten ausführliche Hinweise auf die vorangegangene Literatur.

Autoren befriedigenden Ergebnisse zu gelangen. Es war die je nach den Versuchsbedingungen wechselnde Stöchiometrie zwischen den beiden sich umsetzenden Komponenten, die der Formulierung reproduzierbarer Reaktionsgleichungen entgegenstand, so daß die Autoren diese ihre Untersuchung abbrachen, allerdings nicht ohne in klarer Weise erkannt zu haben, daß an der scheinbaren Regellosigkeit des Umsatzes Reduktionsprodukte des Permanganats irgendwie Schuld haben. Sie faßten ihre Befunde in einer tabellarischen Übersicht[3] zusammen, die in abgeänderter, den nachfolgenden Überlegungen angepaßter Form hier wiedergegeben sei (Tabelle I).

Tabelle 1.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Umsatz			Umsatz			Umsatz		
MnO_4^--Äquivalente/l	N_2H_4 Mole/l	φ	MnO_4^--Äquivalente/l	N_2H_4 Mole/l	φ	MnO_4^--Äquivalente/l	N_2H_4 Mole/l	φ
0,0229	0,0134	1,71	0,0438	0,0274	1,60	0,0448	0,0265	1,69
0,0183	0,0118	1,55	0,0252	0,0167	1,51	0,0242	0,0153	1,58
0,0134	0,0089	1,50	0,0181	0,0128	1,42	0,0174	0,0112	1,55
0,0117	0,0082	1,43	0,0141	0,0097	1,46	0,0130	0,0088	1,48
0,0107	0,0074	1,45	0,0103	0,0071	1,45	0,00985	0,0067	1,47
0,0084	0,0058	1,45	0,0088	0,00605	1,45	0,0087	0,0060	1,45
0,0052	0,0036	1,44				0,0084	0,0058	1,45
						0,0067	0,0046	1,46

Die Tabelle enthält in den Kol. 1 und 4 die Konzentrationen (Äquivalente/l) von Permanganat, dessen Titration durch Hydrazin die in Kol. 2 und 5 angegebenen Beträge (Mole/l) erforderte. Der Vorgang ad Kol. 7 und 8 war der umgekehrte: Hydrazin (Mole/l) der in Kol. 8 angegebenen Konzentrationen war mittels Permanganats titriert worden; den bezüglichen Verbrauch (Äquivalente/l) enthält Kol. 7.[4]

Ist $\varphi \left(= \frac{\Delta \text{ Äquivalente } MnO_4^-}{\Delta \text{ Mole } N_2H_4}\right)$ (Kol. 3, 6, 9) das Verhältnis zwischen

[3] L. c., Tabelle 1, S. 1799.

[4] Die Autoren führten diese Titrationen reihenweise in identischer Lösung durch und schrieben den in obiger Tabelle zum Ausdruck kommenden Effekt der solcherart automatischen Anreicherung von Manganosalz bzw. dessen Oxydation durch Permanganat zu Manganisalz zu, wiewohl solche Oxydation in stark saurer Lösung während der offenbar äußerst kurzen Zeit, die die jeweils durchgeführten Titrationen benötigten, kaum zu irgend erheblichem Betrage stattgefunden haben dürfte. Anders liegen möglicherweise die Verhältnisse bei den Versuchen von *Houpt* und Mitarbeitern[2], wo die Titrationen von Hydrazin mittels Permanganats bei Temperaturen zwischen 100° (siedende Lösung) und 60° vorgenommen wurden, so daß Oxydation von

verbrauchtem Permanganat $\left(\text{in Äquivalenten: } \frac{MnO_4^-}{5}\right)$ und verbrauchtem Hydrazin (in Molen: N_2H_4), so würde die von vornherein wohl zu erwartende Reaktion der Oxydation von Hydrazin durch Permanganat in saurer Lösung zu Stickstoff unter Bildung von Manganosalz gemäß der Umsetzungsgleichung

$$4\,MnO_4^- + 5\,N_2H_4 + 12\,H^+ \rightarrow 4\,Mn^{2+} + 5\,N_2 + 16\,H_2O \qquad (I)$$

$\varphi = 4$ verlangen; indessen, man erkennt aus Tabelle 1, daß diese Stöchiometrie keinesfalls vorliegt[5], daß das stöchiometrische Verhältnis vielmehr wesentlich unterhalb dieses Betrages gelegen ist und einem Grenzwert zustrebt, der — nach hier gegebener Zuordnung — mit wachsender Verdünnung der Komponenten erreicht wird und — gemäß den Ergebnissen der genannten Forscher — bei $\varphi = 1{,}45$[6] gelegen ist.

Dieser Sachverhalt weist natürlich darauf hin, daß Reaktion (I) nicht nur nicht die ausschließliche, sondern im allgemeinen nicht einmal die vorwiegende Reaktion sein kann, die sich zwischen Hydrazin und Permanganat abspielt. *Cuy, Rosenberg* und *Bray* haben für diesen Stöchiometriedefekt eine spezifische Reaktion zwischen Hydrazin und Manganiion verantwortlich gemacht, über die in einer anschließenden Notiz berichtet wird; ich möchte indessen glauben, daß die außerordentlich sorgfältigen Untersuchungen der genannten Forscher einer andersartigen Interpretation zugänglich seien; es soll im folgenden dargelegt werden, daß die Auffassung, die ich über die Chemie des NH_2-Radikals[7] jüngst entwickelt habe, im Falle ihrer Angemessenheit Umsetzungen erwarten läßt, die, (I) begleitend, in qualitativer Richtung zu *Neben*reaktionen führen müssen, und denen in quantitativer Richtung leichthin

Mn^{2+} durch MnO_4^- erheblich beschleunigt sein konnte; der Einfluß gewissermaßen automatisch gesteigerten Manganigehaltes läge übrigens durchaus im Sinne der hier vorgetragenen Darlegungen (siehe auch nachfolgende Publikation). In gleicher Richtung könnte in Gegenwart von Permanganat absichtlich zugesetztes Manganosalz (l. c., S. 1800; *Houpt* und Mitarbeiter[2]) wirken, falls nicht solcher Zusatz fallweise irgendwie mit (unbeabsichtigter) Verdünnung gegenüber Vergleichslösungen verbunden gewesen sein mochte; Klarstellung in dieser Beziehung muß weiteren Beobachtungen vorbehalten bleiben; vgl. auch Anm. 13, sowie Anm. 21. — Der Arbeitsgruppe *W. C. Bray* mußte ein Einfluß der Konzentration, wie ein solcher in vorliegenden Ausführungen vermutet wird, in Hinblick auf die gewählte Versuchsdurchführung notwendig entgehen.

[5] Das gleiche fanden *Houpt* und Mitarbeiter[2] bei ihren analytischen Bestimmungen, die der Frage galten, ob die Reaktion $N_2H_4 + MnO_4^-$ sich zu quantitativer Analyse eigne.

[6] Zimmertemperatur. Die in Rede stehende Arbeit enthält allerdings, so weit ich sehe, keine Temperaturangabe, doch sind die wenigen Fälle, in denen Erhitzung stattgefunden hat (S. 1806), besonders vermerkt.

[7] Mh. Chem. **84**, 527 (1953).

jene Vorgänge entstammen können, die innerhalb eines weiten Konzentrationsgebietes zur *Haupt*reaktion werden.

Im Ausmaß der Reaktion (I), also in Betätigung von

Hydrazin als Reduktans

$$N_2H_4 \rightarrow NH_2^+ + NH_2 + e$$

reagiert nach der wohl kaum fehlgehenden allgemeinen Reaktionsweise von Permanganat[8] jede der verschiedenen Oxydationsstufen des Mangans, Mn^{7+} bis Mn^{3+} (in allgemeiner Bezeichnung: Mn^{r+}; $r = 7 \rightarrow 3$), in ihren ersten Schritten im Sinne der electron transfers:

$$k_{r\,red}{}^{9};\ Mn^{r+} + N_2H_4 \rightarrow Mn^{(r-1)+} + NH_2^+ + NH_2$$
$$NH_2 + Mn^{r+} \rightarrow Mn^{(r-1)+} + NH_2^+$$
$$\overline{2\,Mn^{r+} + N_2H_4 \rightarrow 2\,Mn^{(r-1)+} + 2\,NH_2^+,} \qquad (A_r)^{10}$$

wobei $Mn^{(r-1)+}$ der Reihe nach MnO_4^{2-} $(MnO_2^{2+})^8$, MnO_2^+, MnO_2 (Mn^{4+}), Mn^{3+}, Mn^{2+} ist.

Über den weiteren, an NH_2^+ anknüpfenden Weg läßt sich Gesichertes wohl nicht aussagen, doch dürfte die Reaktionenfolge:

$$2.\left\{\begin{array}{r} NH_2^+ \rightarrow^{11} NH + H^+ \\ NH + Mn^{r+} \rightarrow Mn^{(r-1)+} + NH^+ \\ NH^+ + H_2O \rightarrow NHOH + H^+ {}^{12} \end{array}\right.$$
$$2\,NHOH \rightarrow H \cdot N : N \cdot OH + H_2O$$
$$H \cdot N : N \cdot OH \rightarrow N_2 + H_2O$$
$$\overline{2\,Mn^{r+} + 2\,NH_2^+ \rightarrow 2\,Mn^{(r-1)+} + N_2 + 4\,H^+} \qquad (B_r)$$

nicht unwahrscheinlich sein:

$$\sum_{7}^{3} {}^{r}\{(A_r) + (B_r)\} = (\mathrm{I}),$$

---

[8] *E. Abel*, Mh. Chem. **80**, 455 (1949).

[9] Die k's bedeuten Geschwindigkeitskoeffizienten — teilweise unter Einschluß von Gleichgewichtsbeziehungen —, bezogen auf die Zahl der angeschriebenen „Reaktionslinien" pro Zeiteinheit. Der Index red bzw. ox bezieht sich auf die jeweilige Funktion von N_2H_4; der Zusatz red zu k_7 erfolgt aus Gründen gleichmäßiger Einordnung.

[10] Diese Reaktionenfolge ergibt sich ersichtlicherweise auch aus der erstangeschriebenen Reaktionslinie unter Annahme der Rückbildung von N_2H_4 aus $2\,NH_2$, sofern Bestand dieses letzteren Vorganges angenommen wird.

[11] Die Pfeile bedeuten durchwegs Reaktionsrichtung ohne Bezugnahme auf allfällig bestehende Gleichgewichte oder kinetisch in Betracht zu ziehende Gegenreaktionen.

[12] Dieser Schritt wäre als Hydrolyse des Kations NH^+ aufzufassen.

einsetzend ($r = 7$) mit der Geschwindigkeit des ersten Schrittes

$$v_I = v_7 = k_{7\,red}\,[MnO_4^-]\,[N_2H_4].$$

Was nun die mit Eintritt von (I) auftretenden Parallelvorgänge betrifft, so legt die vermutete[7] Doppelnatur des NH_2-Radikals, sowohl als Elektron-Sender als auch als Elektron-Empfänger wirksam sein zu können, die Auffassung nahe, daß diese Parallelreaktionen der neben der Funktion als Reduktans vorliegenden Funktion von

Hydrazin als Oxydans

$$N_2H_4 + e \rightarrow NH_2^- + NH_2$$

zuzuschreiben seien.

In allgemeiner Fassung führt solche Wirkungsweise ($r = 6 \rightarrow 3$)[13] zu *Ammoniak*:

$$k_{r\,ox};\ Mn^{r+} + N_2H_4 \rightarrow Mn^{(r+1)+} + NH_2^- + NH_2$$
$$NH_2 + Mn^{r+} \rightarrow Mn^{(r+1)+} + NH_2^-$$
$$2\,(NH_2^- + H^+ \rightarrow NH_3)^7$$

$$2\,Mn^{r+} + N_2H_4 + 2\,H^+ \rightarrow 2\,Mn^{(r+1)+} + 2\,NH_3.^{14} \qquad (C_r)^{15}$$

Zusammenhalt dieses N_2H_4-Oxydationsschrittes mit dem entsprechenden, zu seiner Kompensation befähigten N_2H_4-Reduktionsschritt $\{(A_{r+1}) + (B_{r+1})\}$

$$k_{(r+1)\,red};\quad 4\,Mn^{(r+1)+} + N_2H_4 \rightarrow 4\,Mn^{r+} + N_2 + 4\,H^+$$

gibt, soweit sich die beiden letztgenannten Reaktionen decken, gemäß der Fassung

$$2.\,(C_r) + \{(A_{r+1}) + (B_{r+1})\}$$

Katalyse von Hydrazin

$$3\,N_2H_4 \rightarrow N_2 + 4\,NH_3 \quad (II),$$

Zerfall von Hydrazin, im Zuge der Hydrazin-Permanganat-Reaktion, zu *Stickstoff und Ammoniak*, eine Umsetzung, die wohl als *Manganionkatalyse* anzusprechen ist.

---

[13] $r = 2$ schaltet wohl aus, da Manganokatalyse von Hydrazin (siehe weiter unten) direkter Beobachtung kaum entgangen wäre; im übrigen scheint selbst die vorliegende Literatur[2] Manganokatalyse von Hydrazin (in prinzipieller Darstellung: $Mn^{2+} + N_2H_4 \rightarrow Mn^{3+} + NH_3$; $Mn^{3+} + N_2H_4 \rightarrow Mn^{2+} + N_2$) nicht vollends auszuschließen.

[14] Der Einfachheit halber sei durchwegs Ammonsalz durch Ammoniak ersetzt, analog Hydrazinsalz durch Hydrazin.

[15] Vergleiche das ad Anmerkung 10 Gesagte.

Dem Hinweise auf eine solcherart ermöglichte Katalyse im Hydrazin-Permanganat-System gilt die vorliegende Notiz. Diese Katalyse muß sich, (I) begleitend, in der Form x (I) + y (II) analytisch als ein gegenüber der Stöchiometrie 4 von (I) auftretender Stöchiometriedefekt geltend machen, wie dieser in der Tat in Tabelle 1 zum Ausdruck kommt.

Man erkennt, daß prinzipiell jede der Iongattungen Mn^{r+} ($r = 6 \rightarrow 3$[13]) an solch katalytischem Effekt teilhaben kann. Unter der Annahme, daß in diesem Reaktionenspiel die oxydierenden Reaktionsschritte gegenüber den sie kompensierenden reduzierenden die langsameren[16] und daher die geschwindigkeitbestimmenden sind, und daß unbeschadet dieser Sachlage und der Schnelligkeit des Reaktionsablaufes die Stationarität im Ablaufe $Mn^{7+} \rightarrow Mn^{2+}$ zumindest angenähert gewahrt ist, ergibt sich die Geschwindigkeit v_{II} der Katalyse in Hinblick darauf, daß

$$k_{7\,red}\,[MnO_4^-]\,[N_2H_4] \doteq^{17} k_{r\,red}\,[Mn^{r+}]\,[N_2H_4],$$

zu

$$v_{II} = \sum_{6}^{3\prime} k_{r\,ox}\,[Mn^{r+}]\,[N_2H_4] \doteq k_{7\,red}\,[MnO_4^-]\,[N_2H_4]\left\{\sum_{6}^{3\prime} \varkappa_r\right\},$$

wo

$$\varkappa_r = \frac{k_{r\,ox}}{k_{r\,red}}.$$

Was das *Ausmaß* der Katalyse betrifft, so ist zu beachten, daß dieses von dem Umfange abhängig ist, in welchem NH_2^--Ion mit H^+-Ion zu NH_3 zusammenzutreten vermag. Nun steht mit H^+-Ion in Konkurrenz um dieses Radikalanion das Radikalkation NH_2^+:

$$NH_2^- + NH_2^+ \rightarrow N_2H_4,$$

und diese Rückbildung, soweit sie vor sich geht, schränkt ersichtlicherweise die oxydierende Funktion von N_2H_4 ein[18] und verschiebt dadurch zugunsten von (I) das Verhältnis des Umfanges von (I) zu dem von (II).

---

[16] Diese Annahme ist zunächst die allgemeinere; im gegenteiligen Fall wird, wie man leicht erkennt, der entsprechende Quotient $\varkappa_r$ gleich 1.

[17] Das Zeichen $\doteq$ bezieht sich hier wie im folgenden auf den Fall, daß völlig erreichte Stationarität im Ablaufe $MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$ etwa nicht vorläge.

[18] Bilanz einer solchen Wirkungsweise wäre entweder Null:

$$2\,Mn^{r+} + N_2H_4 \rightarrow 2\,Mn^{(r+1)+} + 2\,NH_2^-$$
$$2\,Mn^{(r+1)+} + N_2H_4 \rightarrow 2\,Mn^{r+} + 2\,NH_2^+$$
$$2\,(NH_2^- + NH_2^+ \rightarrow N_2H_4)$$

Bilanz: Null

oder zwischenzeitliche Umsetzung zwischen Mangan-Oxydationsstufen unter Ausschluß der Beteiligung von Hydrazin:

Da der Zusammentritt der beiden Radikalionen zu N_2H_4 ein in bezug auf letztere bimolarer, die Ammoniakbildung aber ein in ihrem Radikalpartner monomolarer Vorgang ist, würde somit (II) *um so mehr gefördert* werden, je geringer die — quasistationären — Konzentrationen der Radikalionen, *je niedriger* also *die* die Radikalionen schaffenden[19] *Ausgangskonzentrationen an Permanganat und/oder an Hydrazin* sind. Dies aber ist in der Tat den Beobachtungen von *Cuy*, *Rosenberg* und *Bray* zu entnehmen, wie aus Tabelle 1 hervorgeht.

In dem Maße, als mit wachsender Verringerung der Ausgangskonzentrationen von Hydrazin und Permanganat der die katalytische Zersetzung von N_2H_4 hemmende *Aufbrauch von* NH_2^- in Richtung der N_2H_4-Bildung *entfällt*, wird sich daher im Sinne der hier dargelegten Ausführungen die Stöchiometrie $\frac{\Delta\, MnO_4^-}{\Delta\, N_2H_4}$ einem — unteren — *Grenzwert* (φ_∞) asymptotisch nähern[20], der, ausgedrückt als $\frac{\Delta\ \text{Äquivalente } MnO_4^-}{\Delta\ \text{Mole } N_2H_4}$, sich ergibt zu:

$$\varphi_\infty \doteq \frac{5.4\, k_{7\,red}[MnO_4^-][N_2H_4]}{5\, k_{7\,red}[MnO_4^-][N_2H_4] + 3\, k_{7\,red}[MnO_4^-][N_2H_4]\left\{\sum_{6}^{3} {}_r\varkappa_r\right\}} =$$

$$= \frac{20}{5 + 3\sum_{6}^{3} {}_r\varkappa_r};$$

zu solchem Grenzwert sind die genannten Forscher tatsächlich gelangt; sie fanden

$$\varphi_\infty = 1{,}45^{21},$$

$$2\ Mn^{r+} + N_2H_4 \rightarrow 2\ Mn^{(r+1)+} + 2\ NH_2^-$$
$$2\ Mn^{(\varrho+1)+} + N_2H_4 \rightarrow 2\ Mn^{\varrho+} + 2\ NH_2^+$$
$$2\ (NH_2^- + NH_2^+ \rightarrow N_2H_4)$$
$$\overline{2\ (Mn^{r+} + Mn^{(\varrho+1)+} \rightarrow Mn^{(r+1)+} + Mn^{\varrho+})}$$

[19] Die Geschwindigkeit des Radikalionen-*Verbrauches* ist gemäß dem entwickelten Mechanismus von MnO_4^- und N_2H_4 nicht abhängig.

[20] Es sei bemerkt, daß diese Schlußweise von der Voraussetzung abhängig ist, daß der Gang von φ den Konzentrationen der reagierenden Komponenten symbat ist; die Annahme katalytischer Zersetzung von Hydrazin im Laufe seiner Reaktion mit Permanganat bleibt natürlich von dieser Schlußweise unberührt.

[21] Sind gegenüber den reduzierenden Reaktionslinien die *oxydierenden* die schnelleren (siehe Anm. 16), und beteiligen sich an der Katalyse drei der vier Zwischenstufen, etwa — unter Umgehung der MnO^+-Zwischenstufe — MnO_4^{2-}, Mn^{4+}, Mn^{3+}, so ergäbe sich φ_∞ zu $\varphi_\infty = \frac{20}{5+3\cdot 3} = 1{,}43$, zusammenfallend mit dem tatsächlich gefundenen Grenzwert.

voraus sich

$$\sum_{0}^{3} {}_{r} \varkappa_{r} \doteq 2{,}93$$

berechnet[22].

[22] Sollten die in dieser und der vorangegangenen Arbeit gegebenen Leitlinien zur Chemie des Hydrazins in der Tat, wie ich glaube, zutreffen, so wäre eine erweiterte experimentelle Bearbeitung des N_2H_4-Gebietes vom Standpunkt der vermuteten Doppelnatur des Hydrazins wünschenswert; auch die soeben, nach Fertigstellung des Manuskripts, erschienenen Arbeiten von *W. C. E. Higginson, D. Sutton* und *P. Wright* und von *W. C. E. Higginson* und *D. Sutton*, J. Chem. Soc. London **1953** (Maiheft), 1380, 1402, sollten, scheint mir, eine solche Erweiterung kinetischer Messungen im Hydrazingebiete nicht überflüssig machen.

Zum Mechanismus der Reaktion zwischen Hydrazin und Manganiion.

Von

E. Abel*.

(Eingelangt am 11. Juni 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 25. Juni 1953.)

In Analogie zum Mechanismus der Umsetzung zwischen Hydrazin und Permanganat, wie derselbe in der vorausgehenden Publikation angenommen wurde, wird im Sinne der jüngst dargelegten Chemie des NH_2-Radikals der Mechanismus der Reaktion zwischen Hydrazin und Manganiion entwickelt.

Wie in der vorausgehenden Publikation[1] dargelegt wird, haben *E. J. Cuy*, *M. E. Rosenberg* und *W. C. Bray*[2] die eigenartigen Ergebnisse, die sie bei Untersuchung der Reaktion zwischen Hydrazin und Permanganat fanden, in prinzipiell durchaus richtiger Erkenntnis der Sachlage Parallelreaktionen zugeschrieben, die von Reduktionsprodukten des Permanganats ausgehen; sie vermuteten, daß im Zuge der von ihnen durchgeführten Hydrazintitration von Permanganat bzw. der Permanganattitration von Hydrazin[3] das entstandene Manganosalz durch Permanganat zu Manganisalz oxydiert würde, welch letzteres im Sinne der Reaktion

$$2\,Mn^{3+} + 2\,N_2H_4 \rightarrow 2\,Mn^{2+} + N_2 + 2\,NH_3 + 2\,H^+$$

reagiere[4].

Indessen konnten die genannten Forscher in eigens zu diesem Zweck

---

* 63, Hamilton Terrace, London, N. W. 8.

[1] „Zum Mechanismus der Reaktion zwischen Hydrazin und Permanganat", Mh. Chem. **84**, 754 (1953).

[2] J. Amer. Chem. Soc. **46**, 1796 (1924); siehe auch *A. G. Houpt*, *K. W. Sherk* und *A. W. Browne*, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **7**, 54 (1935).

[3] Siehe die vorangehende Publikation, l. c., Tabelle 1, sowie daselbst Anm. 4.

[4] Dieselbe Umsetzung wird auch von *A. G. Houpt*, *K. W. Sherk* und *A. W. Browne* (l. c.) vermutet.

ngestellten sorgfältigen Versuchen die dieser Reaktion zugeordnete töchiometrie $\psi\left(\frac{\Delta \text{ Äquivalent } Mn^{3+}}{\Delta \text{ Mole } N_2H_4}\right)$ nicht verifizieren, sondern fanden ls Mittel zahlreicher (24), im allgemeinen gut stimmender Einzelergebisse keineswegs $\psi = 1$, sondern $\psi = 1{,}28$[5].

Für diese doch immerhin erhebliche Diskrepanz machten die Verasser allfällige Manganoxydverunreinigungen im verwendeten Manganialz (Azetat) verantwortlich. Mir scheint jedoch, daß der von der Einheit o stark abweichende ψ-Wert — analog den beschriebenen Umsetzungen n Hydrazin-Permanganat-System — durch *gleichzeitige Betätigung des Hydrazins als Reduktans sowie als Oxydans* zustande kommt. In erstenannter Funktion liegt Reduktion zu Manganosalz vor:

$$4\,Mn^{3+} + N_2H_4 \rightarrow 4\,Mn^{2+} + N_2 + 4\,H^+, \qquad (I)$$

ls Ergebnis der in der vorangehenden Publikation in allgemeiner Form eschriebenen Reaktionslinien:

$$k_{3\,red};\ Mn^{3+} + N_2H_4 \rightarrow Mn^{2+} + NH_2^+ + NH_2$$

$$NH_2 + Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+} + NH_2^+$$

$$2.\ \begin{cases} NH_2^+ \rightarrow NH + H^+ \\ NH + Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+} + NH^+ \\ NH^+ + H_2O \rightarrow NHOH + H^+ \end{cases}$$

$$2\,NHOH \rightarrow H\cdot N : N\cdot OH + H_2O$$

$$H\cdot N : N\cdot OH \rightarrow N_2 + H_2O;$$

ie Betätigung von N_2H_4 als Oxydans führt zu N_2H_4-Zerfall *(Manganiinkatalyse)*:

$$3\,N_2H_4 \rightarrow N_2 + 4\,NH_3$$

s Ergebnis der Reaktionslinien:

$$2.\ \begin{cases} k_{3\,ox};\ Mn^{3+} + N_2H_4 \rightarrow Mn^{4+} + NH_2^- + NH_2 \\ NH_2 + Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+} + NH_2^- \\ 2\,(NH_2^- + H^+ \rightarrow NH_3) \end{cases}$$

[5] ψ sinkt, wie die Autoren feststellten, mit steigender Azidität und steigt ei Zusatz von Alkali; dies steht in vollem Einklang mit den in der voranhenden Publikation (l. c.) dargelegten, für den Gang der gefundenen töchiometrien wohl verantwortlichen Kriterien. Des weiteren wurde ψ nabhängig von der Manganisalzkonzentration gefunden; auch dies verlangt e Theorie, nach der das Verhältnis zwischen den Geschwindigkeiten jener schwindigkeitbestimmenden Reaktionsschritte, die einerseits reduzierend NH_2^+ schaffend), anderseits oxydierend (NH_2^- schaffend) wirken, von r Konzentration an Manganiion unabhängig ist.

und der diese Oxydation kompensierenden, sich nach gleicher Art wie (I) zusammensetzenden Bruttoreaktion:

$$4\,Mn^{4+} + N_2H_4 \rightarrow 4\,Mn^{3+} + N_2 + 4\,H^+.$$

Entsprechend den Ausführungen der vorangehenden Publikation erhält man für die hier vorliegende — scheinbare — Stöchiometrie ψ (= 1,28):

$$\psi = 1{,}28 = \frac{4\,k_{3\,red}\,[Mn^{3+}]\,[N_2H_4]}{k_{3\,red}\,[Mn^{3+}]\,[N_2H_4] + 3\,k_{3\,ox}\,[Mn^{3+}]\,[N_2H_4]}$$

$$= \frac{4}{1 + 3\,\varkappa_3}, \quad \text{wo} \quad \varkappa_3 = \frac{k_{3\,ox}}{k_{3\,red}};$$

hieraus folgt $\varkappa_3 = 0{,}71$.

Kristallstruktur von Mn_5Ge_3 und einiger ternärer Phasen mit zwei Übergangselementen.

Von

L. Castelliz.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 9. Juni 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 25. Juni 1953.)

Eine Reihe von Legierungen der Zusammensetzung $M_IM_{II}X$ (M ist ein Übergangsmetall Mn bis Ni, X ist Ge, Sn oder Sb) werden hergestellt und röntgenographisch untersucht. In einigen Fällen werden benachbarte Konzentrationsbereiche bzw. der Übergang zu den binären Grenzphasen näher untersucht.

Mn_5Ge_3 ist vom $D\,8_8$-Typ.

NiMnGe, CoMnGe, FeMnGe kristallisieren in einem metallisch vollständig aufgefüllten $B\,8$-Gitter. Der Übergang von der binären $B\,8$-Phase erfolgt zweiphasig.

Die $B\,8$-Phasen NiFeGe und CoFeGe hingegen sind Mischkristalle zwischen den entsprechenden binären Phasen.

Die $B\,8$-Phasen NiCoSn und NiCoSb haben einen hohen Fehlordnungsgrad.

Bei der Zusammensetzung CoMnSn existiert ein Flußspatgitter, das bei metallischer Auffüllung zu Co_2MnSn kontinuierlich in ein *Heusler*-Gitter übergeht. Im analogen Ni-System existiert zwar das *Heusler*-Gitter bei Ni_2MnSn, nicht aber das Flußspatgitter bei „NiMnSn".

Im Rahmen von Untersuchungen über die magnetische Wechselirkung von Übergangselementen unter Vermittlung von Elementen us den Gruppen $3\,b$ bis $5\,b$ wurde die Struktur von folgenden Phasen estimmt: NiMnGe, CoMnGe, FeMnGe; NiFeGe, CoFeGe; Mn_5Ge_3; iCoSb, NiCoSn; Ni_2MnSn, Co_2MnSn, CoMnSn.

Die Untersuchungen verfolgten die Absicht, die Änderung einer Struktur im Ersatz einzelner Komponenten M und X festzustellen, bzw. isotype hasen aufzusuchen, um an ihnen den Gang von *Curie*-Temperatur und ättigungsmagnetisierung verfolgen zu können. Die Umgebung der Phasen den einzelnen Systemen wurde deshalb nur soweit untersucht, als sie für wisse Übergänge aufschlußreich schien.

Ausgangsmaterialien:

Mn Elektrolytmangan 99,9% rein, Dr. *W. Franke*, Frankfurt/M.
Fe Pulver p. A. „Merck".
Co grobkörnig „Kahlbaum".
Ni Pulver 99,8% rein, Dr. *W. Franke*, Frankfurt/M.
Ge Vakuum-erschmolzen, Dr. *W. Franke*, Frankfurt/M.
Sn Banka, 99,95% rein.
Sb p. A. „Kahlbaum".

Die Legierungen wurden durch Zusammenschmelzen (Parallelproben, zum Teil auch durch Sintern) der Komponenten in Schiffchen aus MgO und Al_2O_3 (gepreßt und gebrannt) unter zerlegtem Ammoniakgas hergestellt und 2 bis 3 Stdn. unterhalb der Schmelztemperatur homogenisiert. Dabei trat kein nennenswerter Gewichtsverlust auf.

1. Legierungen mit Ge.

NiMnGe, CoMnGe und FeMnGe kristallisieren im aufgefüllten *B* 8-Typ. Der Einbau der Metallatome I. Art erfolgt bis zur stöchiometrischen Zusammensetzung M_2X. Diese existiert — im Gegensatz zu den binären Legierungen mit Ge — auch bei Zimmertemperatur. Während von *Laves* und *Wallbaum*[1] die metallreichste Ge-Verbindung $Ni_{1.86}Ge$ nur durch Abschrecken erhalten werden konnte, erwiesen sich diese Legierungen auch nach langsamer Abkühlung als röntgenhomogen mit keiner oder höchstens zwei sehr schwachen Fremdlinien.

Aus der im Auftriebsverfahren bestimmten Dichte ergibt sich eine Besetzung von 1,8 Molekülen pro Zelle für NiMnGe, das Gitter weist also Lücken auf, die sich — wie sich aus der späteren Intensitätsdiskussion ergibt — gleichmäßig auf die drei Teilgitterplätze verteilen.

NiFeGe und CoFeGe sind ebenfalls vom *B* 8-Typ, jedoch ist letztere Legierung nach langsamer Abkühlung nur angenähert homogen. Bei „NiCoGe" aber kann die Zusammensetzung der *B* 8-Phase auch nicht näherungsweise angegeben werden. Abschreckversuche wurden nicht durchgeführt:

Für die Elementarzellen ergeben sich folgende Abmessungen:

Tabelle 1. Gitterabmessungen der ternären *B* 8-Phasen in *kXE*; Meßgenauigkeit 0,5‰.

	a	*c*	*c/a*	Zellvolumen in kXE^3
NiMnGe	4,058	5,381	1,326	76,7
CoMnGe	4,034	5,241	1,299	73,9
FeMnGe	4,096	5,213	1,273	75,7
NiFeGe.....	4,008	5,072	1,266	70,6
CoFeGe	3,970	5,019	1,264	68,5

[1] *F. Laves* und *H. J. Wallbaum*, Z. angew. Mineral. 4, 17 (1941/42).

Den Gang der Achsen und Achsenverhältnisse in den unter den gleichen Abkühlungsverhältnissen hergestellten binären *B* 8-Phasen zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2. Gitterabmessungen der binären *B* 8-Phasen in *kX E*; Meßgenauigkeit 0,5‰.

	a	*c*	*c/a*	Zellvolumen in $kX E^3$
$Ni_{1,7}Ge$	3,912	5,036	1,287	66,7
$Co_{1,7}Ge$	3,910	4,969	1,271	65,8
$Fe_{1,7}Ge$	4,009	4,995	1,246	69,5

Beide Tabellen zeigen eine Abnahme des Achsenverhältnisses in der Richtung Ni—Co—Fe bei Festhaltung der anderen Komponente bzw. Komponenten.

Das Achsenverhältnis der binären Ni- bzw. Co-Phase wird durch Mn vergrößert, durch Fe verkleinert. Die durchgängige Abnahme des Zellvolumens beim Ersatz von Ni durch das größere Co deutet auf eine stärkere Fehlordnung bei den Co-haltigen Gittern.

Tabelle 3 bringt die Auswertung einer Pulveraufnahme von NiMnGe. Die Intensitäten J_I bis J_{III} wurden unter der Annahme folgender Atomverteilung berechnet:

I Ni in Punktlage 2: (*a*),
Ge „ „ 2: (*c*),
Mn „ „ 2: (*d*).

II Mn „ „ 2: (*a*),
Ge „ „ 2: (*c*),
Ni „ „ 2: (*d*).

III 1,8 Mn + 0,2 Ni in Punktlage 2: (*a*),
1,8 Ge + 0,2 Ni „ „ 2: (*c*),
1,4 Ni in Punktlage 2: (*d*).

Im allgemeinen machen die geringen Unterschiede zwischen den Atomformfaktoren der Elemente Ni bis Mn eine Unterscheidung zwischen ihren Lagen unmöglich. Bei der Kombination mit Ge aber sind die Strukturamplituden der Reflexe (100) und (101) empfindlich gegenüber einer Vertauschung der Lagen und dies am meisten bei NiMnGe. Sie gestatten daher eine eindeutige Entscheidung für die Intensitätsverteilung J_{II} bei dieser Besetzung. Bei den vier anderen metallischen Kombinationen werden die relativen Unterschiede zwischen den *J*-Werten eines Reflexes bei verschiedener Besetzung kleiner, bleiben aber in derselben Richtung, so daß die Werte von NiMnGe in erster Näherung als Vergleichswerte verwendet werden können. (100) schwächer als (101) wird sowohl durch J_I als J_{III} gegeben, (002) gleich oder schwächer als (101) nur durch J_{III}. Für CoMnGe, FeMnGe

und CoFeGe ist deshalb J_{III} mit der Besetzung: größeres M-Atom in 2: (*a*), Auffüllung der Teilgitter 2: (*a*) und 2: (*c*) mit dem kleineren M-Atom wahrscheinlich. Die Auffüllung ist am stärksten in CoFeGe. Da Werte zwischen J_{II} und J_{III} auch die Intensitäten von NiFeGe befriedigen, ist für dieses Gitter die gleiche Atomanordnung mit geringerer Unordnung der Teilgitter naheliegend.

Tabelle 3. Auswertung des *Debye*-Diagramms von NiMnGe. FeK-Strahlung. Geschätzte Intensitäten der *Debye*-Diagramme von CoMnGe, FeMnGe, NiFeGe, CoMnGe.

(hkl)	$10^3 \sin^2\vartheta$ gem.	$10^3 \sin^2\vartheta$ ber.	Int. gesch.	J_I	J_{II}	J_{III}	Intens. gesch. von			
							CoMnGe	FeMnGe	NiFeGe	CoFeGe
(001)	—	32,32	—	—	—	—	—	—	—	—
(100)	75,5	75,55	s⁻	0,0	2,3	0,0	ss	—	—	—
(101)	107,7	107,8	ss	3,8	1,4	12,6	s	s	s	s⁺
(002)	129,0	128,9	m⁻	9,2	13,7	9,4	s	s	m⁻	s
(102)	204,7	204,5	st	100,0	100,0	100,0	st	st	st	st
(110)	226,9	226,7	st	92,5	98,4	92,4	st	st	st	st
(200)	—	302,2	—	0,0	0,3	0,0	—	—	—	—
(201)	—	334,4	—	0,6	0,2	1,9	—	—	—	—
(112)	355,5	355,6	m⁻	9,8	16,3	10,6	m	m⁻	m	m⁻
(103)	—	365,6	—	0,5	0,2	1,5	—	—	—	—
(202)	431,2	431,1	m	28,6	28,4	28,3	m⁺	m	m⁺	m
(004)	515,7	515,6	s	8,8	9,5	8,9	s	s	s	s
(210)	—	528,9	—	0,0	0,3	0,0	—	—	—	—
(211)	—	561,1	—	0,7	0,2	2,0	—	—	—	—
(104)	—	591,2	—	0,0	0,3	0,0	—	—	—	—
(203)	—	592,3	—	0,3	0,1	1,0	—	—	—	—
(212)	657,0	657,8	m⁺	39,6	40,2	39,8	m⁺	m	m⁺	m⁺
(300)	680,0	680,1	m	23,8	25,4	24,2	m	m	m	m
(114)	742,0	742,3	m⁺	47,6	50,6	48,4	m⁺	m⁺	m⁺	m⁺
(302)	808,5	809,0	s	6,3	10,5	6,9	s	s	s	s
(213)	—	819,0	—	0,8	0,3	2,4	—	—	—	—
(105)	—	881,4	—	0,5	0,2	1,5	—	—	—	—
(220)	906,0	906,6	m⁺	39,2	42,3	39,9	m⁺	m⁺	m⁺	m⁺
(310)	—	982,2	—	0,0	0,9	0,0	—	—	—	—

Demnach sind bei NiMnGe, der Phase mit dem größten Atomradienunterschied der metallischen Partner, die Teilgitter vollständig oder weitgehend geordnet, mit Mn in den Oktaederlücken. Bei CoFeGe mit kleinstem Atomradienunterschied der metallischen Partner ist der Fehlordnungsgrad am größten, im Einklang mit dem innerhalb der Reihe relativ kleinsten Zellvolumen.

Die Phasen mit den Komponenten Fe, Co und Ni sind Mischkristalle zwischen den entsprechenden binären Ge-Phasen. Bei Mn als Partner aber hatte sich herausgestellt, daß der Übergang von $Ni_{1,7}Ge$ zu NiMnGe nicht einphasig verläuft. Es wurde deshalb die binäre Mn—Ge-Phase näher untersucht.

2. Die Phase Mn_5Ge_3.

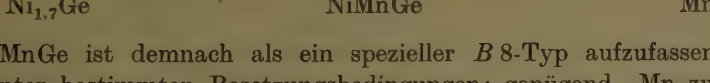
Die Struktur dieser Phase, die als linienreich und $B\,8$-ähnlich beschrieben worden ist[2], stellt tatsächlich eine modifizierte Überstrukturform des $B\,8$-Gitters dar. Die Indizierung als $D\,8_8$-Typ ergab befriedigende Übereinstimmung zwischen Meß- und Rechenwerten.

Der $D\,8_8$-Typ (Raumgruppe $D_{6h}{}^3$) wurde zuerst an Mn_5Si_3[3] beschrieben und in der Folge an einer Reihe weiterer Verbindungen von Übergangsmetallen mit Elementen der Gruppe $4\,b$[4], außerdem auch an Mg_5Hg_3[5] festgestellt.

In die Intensitätsberechnung der Tabelle 4 wurde mit folgender Atombesetzung (aus der pyknometrischen Dichte ergibt sich eine Besetzungsdichte von rund 2 Molekülen Mn_5Ge_3 pro Zelle) eingegangen:

4 Mn in Punktlage 4: (d),
6 Mn „ „ 6: (g) $x = 0{,}25$,
6 Ge „ „ 6: (g) $y = 0{,}61$.

Die Schnitte $Ni_{1.7}Ge$—NiMnGe—Mn_5Ge_3 wurden röntgenographisch näher verfolgt. Schon ein geringer Mn-Zusatz zu $Ni_{1.7}Ge$ bewirkt, daß neben dem binären $B\,8$-Gitter das ternäre auftritt, es kann also in dem ersteren Ni durch Mn nicht oder fast nicht substituiert werden, ebenso wenig aber Mn durch Ni in letzterem. Hingegen verschwinden beim Einbau von Ni in Mn_5Ge_3 die Linien des $D\,8_8$-Gitters; $Ni_{0.4}Mn_{1.3}Ge$ (kleinere Ni-Konzentrationen wurden nicht untersucht) ist homogen vom $B\,8$-Typ des NiMnGe. Auf den erwähnten Schnitten liegen also nebeneinander:



NiMnGe ist demnach als ein spezieller $B\,8$-Typ aufzufassen, der nur unter bestimmten Besetzungsbedingungen: genügend Mn zur Besetzung der Oktaederlücken, gleichzeitig aber ein gewisser Mindestanteil eines zweiten M-Metalls — existiert. Die Stabilität dieser Form des $B\,8$-Typs scheint also an die gleichzeitige Ausbildung von Atomketten —Mn—Mn—Mn— in Richtung der c-Achse neben einem gewissen Mindestanteil paralleler mehr heteropolarer Ketten —Ni—Ge—Ni— gebunden zu sein. Mit Mn scheint Ge solche heteropolaren Ketten nicht zu bilden, denn sie fehlen im $D\,8_8$-Gitter.

---

[2] *U. Zwicker, E. Jahn* und *K. Schubert*, Z. Metallkunde **40**, 433 (1949).
[3] *K. Amark, B. Boren* und *A. Westgren*, Metallwirtschaft **15**, 835 (1936).
[4] *H. Nowotny* und Mitarbeiter, Mh. Chem. **84**, 1, 169 (1953). — *P. Pietrowsky* und *P. Duwez*, J. Metals **3**, 772 (1951).
[5] *H. Brauer, H. Nowotny* und *R. Rudolf*, Fiat-Berichte, Anorg. Chem. **52**.

Tabelle 4. Auswertung des *Debye*-Diagramms von Mn_5Ge_3. FeK-Strahlung.

(hkl)	$10^3 \sin^2\vartheta$ gem.	$10^3 \sin^2\vartheta$ ber.	Int. gesch.	Int. ber.	(hkl)	$10^3 \sin^2\vartheta$ gem.	$10^3 \sin^2\vartheta$ ber.	Int. gesch.	Int. ber.
(100)	24,2	24,2	m^-	15	(104)	—	611,4	—	0,3
(001)	—	36,7	—	—	(223)	620,9	620,7	s	3
(110)	72,3	72,6	s	4	(313)	644,5	644,9	m^-	7
(200)	—	96,8	—	0,2	(330)	—	653,4	—	0,7
(111)	109,2	109,3	m	7	(412)	654,5	655,0	ss	5
(002)	146,5	146,8	m	21	(114)	—	659,8	—	0,4
(210)	169,4	169,4	m	25	(420)	678,2	677,6	m^-	8
(102)		171,0			(204)	—	684,0	—	0,0
(211)	206,1	206,1	st	72	(331)	688,9	690,1	m^-	6
(300)	218,2	217,8	st	100	(421)	714,5	714,3	m^-	10
(102)		219,4			(510)	751,5	750,2	mst	26
(202)	244,0	243,6	m^-	7	(502)		751,8		
(220)	—	290,4	—	0,0	(214)	757,5	756,6	s	6
(310)	314,3	314,6	s^+	4	(511)	—	786,9	s	9
(212)	—	316,2	—	0,0	(323)	—	790,1	s	7
(221)	327,3	327,1	m^-	6	(332)	800,9	800,2	ss	4
(311)	350,4	351,3	m	14	(304)	806,4	805,0	m	22
(302)	363,9	364,6	ss	3	(422)	823,4	824,4	s	4
(400)	—	387,2	—	0,3	(413)	—	838,5	—	0,9
(113)	403,0	402,9	ss	1	(600)	—	871,2	—	0,4
(222)	437,3	437,2	m^-	11	(224)	—	877,6	—	0,0
(320)	—	459,8	—	0,0	(430)	—	895,4	—	0,5
(312)	—	461,4	—	0,2	(512)	—	897,0	—	2
(321)	498,2	496,5	m^+	26	(314)	902,4	901,8	m^-	5
(213)		499,7			(431)	931,3	932,1	m^-	10
(410)	—	508,2	—	3	(520)	944,7	943,8	m^-	7
(402)	534,0	534,5	s^-	5	(404)	—	974,4	—	1
(411)	—	544,9	—	0,7	(521)	979,7	980,5	m^-	27
(004)	588,5	587,2	m^-	8	(333)	983,1	983,7	m^+	25
(500)	605,7	605,0	m	10					
(322)		606,6							

$$a = 7{,}170 \pm 0{,}006\, kXE$$

$$c/a = 0{,}703$$

$$c = 5{,}043 \pm 0{,}004\, kXE$$

3. NiCoSb und NiCoSn.

Die Diagramme dieser beiden Verbindungen geben (bis auf zwei sehr schwache Linien bei NiCoSn) nur die Linien des *B* 8-Typs. Dieser entspricht also auch hier der Formel M_2X mit maximal möglichem Überschuß von Metallatomen I. Art. Aus der Dichte aber ergibt sich eine Besetzung von bloß 1,5 bzw. 1,6 Molekülen pro Zelle für NiCoSb bzw. NiCoSn. Die Diskussion der Röntgenintensitäten gestattet eine

Aussage über die Aufteilung der Atomsorten M und X auf die drei 2zähligen Punktlagen des aufgefüllten *B* 8-Typs. In der Auswertung des *Debye*-Diagramms von NiCoSb in Tabelle 5 wurden die Intensitäten auf Grund folgender Besetzungen berechnet:

J_I 1,50 Co in 2: (*a*); 1,50 Sb in 2: (*c*); 1,50 Ni in 2: (*d*);
J_{II} 1,50 Co in 2: (*a*); 1,50 Sb + 0,50 Ni in 2: (*c*); 1,00 Ni in 2: (*d*);
J_{III} 1,50 Co + 0,38 Ni in 2: (*a*); 1,50 Sb + 0,38 Ni in 2: (*c*); 0,75 Ni in 2: (*d*);
J_{IV} 1,50 Co + 0,50 Ni in 2: (*a*); 1,50 Sb + 0,50 Ni in 2: (*c*); 0,50 Ni in 2: (*d*).

Tabelle 5. Auswertung des *Debye*-Diagramms von NiCoSb. FeK-Strahlung.

(hkl)	$10^3 \sin^2\vartheta$ gem.	$10^3 \sin^2\vartheta$ ber.	Int. gesch.	J_I	J_{II}	J_{III}	J_{IV}
(001)	—	35,07	—	—	—	—	—
(100)	—	78,26	—	8,3	8,3	0,4	0,0
(101)	113,1	113,3	st+	30,2	88,0	98,8	129,0
(002)	140,3	140,3	s	19,7	19,7	10,9	8,8
(102)	218,2	218,4	st	86,0	86,0	95,1	107,0
(110)	235,1	234,8	st	100,0	100,0	100,0	100,0
(200)	—	313,0	—	1,2	1,2	0,1	0,0
(201)	348,0	348,1	m−	4,8	13,0	14,2	18,7
(112)	374,8	375,1	s+	23,6	23,6	13,6	10,9
(103)	394,3	393,9	m−	4,3	10,6	12,7	16,5
(202)	453,8	453,3	m	26,7	26,7	29,4	30,4
(210)	—	547,8	—	1,1	1,1	0,1	0,0
(004)	561,8	561,1	s	9,2	9,2	9,2	9,2
(211)	583,3	582,9	m−	5,3	14,5	15,4	20,9
(203)	629,4	628,7	s	2,5	7,3	8,0	10,4
(104)	—	639,4	—	1,1	1,1	0,1	0,0
(212)	688,1	688,1	m+	41,7	41,7	46,0	47,8
(300)	704,9	704,3	m	28,3	28,3	28,3	28,3
(114)	796,0	795,9	st−	62,8	62,8	62,8	62,8
(302)	845,4	844,6	s	19,3	19,3	11,2	9,0
(213)	863,9	863,4	m	7,9	21,1	23,3	30,2
(220)	939,4	939,1	m	56,8	56,8	56,8	56,8
(105)	955,3	955,0	m	6,8	17,9	19,6	25,7

Die beste Übereinstimmung liefert J_{IV} mit vollständiger Auffüllung er Teilgitter 2: (*a*) und 2: (*c*). Das Diagramm von NiCoSn zeigt die leiche Intensitätsverteilung, die geringen Unterschiede — z. B. (101) icht stärker als (102) und (110) — lassen die stärkere Besetzung der eilgitter 2: (*a*) und 2: (*c*) mit den primären Atomsorten erkennen, wie e sich auch aus der größeren Besetzungsdichte der Zelle ergibt. In eiden Phasen sind also die beiden ersten Teilgitter weitgehend oder

maximal aufgefüllt auf Kosten des dritten. Zwischen den Lagen von Co und Ni kann nicht unterschieden werden, so daß in der unter J_{IV} angegebenen Besetzung diese beiden Atomsorten auch vertauscht bzw. statistisch verteilt sein können.

Die Absolutwerte der Zelldimensionen sind bei dem (in summa) stärker aufgefüllten NiCoSn größer, das Achsenverhältnis kleiner als bei NiCoSb:

	a in kXE	c in kXE	c/a
NiCoSb	3,987	5,158	1,294
NiCoSn	4,087	5,198	1,272

Die besprochenen Beispiele zeigen, daß ternäre *B* 8-Phasen bis zu einem höheren Überschuß an Metall über Metametall existenzfähig bleiben als binäre Phasen. Der Unterschied ist bei Sn und Sb größer als bei Ge als Partner; in keinem der vier binären Systeme Ni(Co)—Sn(Sb) verträgt die *B* 8-Phase einen größeren Überschuß an T-Metall, als ungefähr der Formel M_3X_2 entspricht. Die stärkere metallische Auffüllung zu M_2X des ternären Gitters steht sicher in Zusammenhang mit dessen geringerer Besetzungsdichte (1,8 Moleküle pro Zelle bei NiMnGe gegenüber rund 2,0 bei $Ni_{1,86}Ge$[1], 1,5 Moleküle bei NiCoSb gegenüber 1,9 bei Ni_3Sb_2).

4. Ni_2MnSn und Co_2MnSn(CoMnSn)

In Analogie zu den Verhältnissen im System Ni—Mn—Sb[6] wurde auch im System Ni—Mn—Sn eine kubische Phase vom *Heusler*-Typ festgestellt. Die Grenzen des Homogenitätsbereiches und sein Übergang zu den binären Grenzphasen wurden in unserem Institute eingehend untersucht[7].

Der Homogenitätsbereich der Phase beschränkt sich ziemlich eng auf den Schnitt $Ni_2Mn_xSn_{2-x}$ und erstreckt sich auf diesem zwischen $1 \leqq x \leqq 1{,}6$, also von 25 bis 40 At.-% Mn. Die Gitterkonstante nimmt in diesem Bereich ab von 6,036 Å auf 5,986 Å. Bei der Mn-reichsten Zusammensetzung verschwinden die Überstrukturlinien der geordneten *Heusler*-Phase. Im Gegensatz zu den Verhältnissen im System Ni—Mn—Sb bleibt hier die kubische Phase nicht homogen auf der Verbindungsgeraden Ni_2MnSn—NiMnSn. Bereits bei 45 At.-% Ni erscheinen die Linien des tetragonalen $MnSn_2$. Es existiert also in diesem System kein Übergang vom *Heusler*- zum Flußspatgitter.

Aus der pyknometrischen Dichte ergibt sich eine Besetzungsdichte von 3,8 Mol Ni_2MnSn pro Zelle. Die Berechnung der Intensitäten in

[6] *L. Castelliz*, Mh. Chem. **82**, 1059 (1951).
[7] *N. Merbaul*, Diplomarbeit (1952).

Tabelle 6 wurde unter Annahme gleich starker Besetzung der vier Teilgitter der *Heusler*-Zelle, und zwar Ni in 000 usw. und 1/21/21/2 usw. Mn in 1/41/41/4 usw. und Sn in 3/43/43/4 usw. durchgeführt. Wie im analogen Sb-System kann auch hier bezüglich der Besetzung des zweiten oder dritten Teilgitters durch Mn und damit zwischen den Raumgruppen 0_h^5 und T_d^2 nicht unterschieden werden.

Im benachbarten Co—Mn—Sn-System wurde bei der Zusammensetzung Co_2MnSn ebenfalls eine *Heusler*-Phase aufgefunden. Hier aber scheint ein Übergang zum Flußspattyp — oder mindestens ein weitgehender Abbau des zweiten Co-Teilgitters — zu existieren. Bei der Zusammensetzung CoMnSn ist das R.-Diagramm zwar nicht vollständig homogen, doch zeigt es die für den Übergang vom *Heusler*- zum Cl-Gitter charakteristische Zunahme der Intensitäten der Überstrukturreflexe, wie sie in der unter 6 zitierten Arbeit beschrieben worden ist. Die Grenzen des Homogenitätsbereiches wurden aber hier nicht näher untersucht.

Tabelle 6. Auswertung der *Debye*-Diagramme von Ni_2MnSn und Co_2MnSn. FeK-Strahlung.

	Ni_2MnSn				Co_2MnSn		
(hkl)	$\sin^2\vartheta$ beob.	$\sin^2\vartheta$ ber.	Int. beob.	Int. ber.	$\sin^2\vartheta$ beob.	$\sin^2\vartheta$ ber.	Int. beob.
(100)	—	25,61	—	0	—	26,12	—
(111)	76,9	76,8	s	13	78,3	78,4	s
(200)	102,2	102,4	ss	4	103,9	104,5	ss
(220)	204,7	204,9	sst	100	209,6	209,0	sst
(311)	280,8	281,7	s	6	287,9	287,3	s
(222)	307,0	307,3	ss$^-$	1	—	313,4	—
(400)	409,7	409,8	s$^+$	16	418,3	418,0	s$^+$
(331)	486,9	486,6	s	3	495,6	496,4	s
(420)	511,3	512,2	s* (d)	1	523,5	522,4	s* (d)
(422)	614,2	614,4	st	43	626,9	627,0	st
(511) (333)	692,1	691,5	s	3	706,5	705,6	s
(440)	820,1	819,6	m$^+$	26	835,9	836,0	m$^+$
(531)	897,2	896,4	s$^+$	7	915,0	914,2	s$^+$
(600) (442)	921,2	922,0	ss	3	941,0	940,5	ss

* Koinzidenz mit (422) β.

In der Auswertung der Tabelle 6 wurden die für Ni_2MnSn berechneten Intensitätswerte verwendet. Die Annahme einer analogen Besetzung ergibt auch für Co_2MnSn eine befriedigende Übereinstimmung von geschätzten und berechneten Intensitäten. Zwischen den Co- und Mn-Lagen kann nicht entschieden werden. Jedenfalls aber ist die Besetzung eine geordnete bezüglich der Sn-Atome, denn sonst müßten die Reflexe mit ungeraden Indizes verschwinden oder (bei nicht vollständiger Besetzung des vierten Teilgitters mit Co) mindestens wesent-

lich schwächer sein als die zweite Gruppe der Überstrukturreflexe mit $h + k + l = 4n + 2$. Von *Nowotny* und *Glatzl*[8] wurde im verwandten Sb-System bei der ungefähren Zusammensetzung CoMnSb eine Flußspatphase mit statistischer Besetzung von zwei Teilgittern durch Mn (oder Co) und Sb festgestellt. Im vorliegenden System aber ist auch das Flußspatgitter von CoMnSn deutlich geordnet. Eine Zwischenlegierung von der Zusammensetzung $Co_{1.5}MnSn$ hingegen zeigt merklich den charakteristischen Umschlag: (200) stärker als (111). Es scheint in dem Zwischengebiet zwischen dem geordneten Flußspat- und dem geordneten *Heusler*-Gitter, also in dem Gebiete, in dem das vierte Teilgitter sich auffüllt, ein Bereich zu existieren, in dem die ersten drei Teilgitter sich zunächst mit Co komplettieren und die dabei entstehende Fehlordnung eine Unordnung in größerem Umfange bedingt. Der Übergang NiMnSb—Ni_2MnSb hingegen geht nicht durch einen solchen ungeordneten Zustand hindurch, wie am Gang der relativen Intensitäten genau verfolgt werden konnte. Ob dies auf größere absolute Besetzungsdichte von NiMnSb zurückzuführen ist, ist nicht bewiesen (da das Flußspatgitter von Co Mn Sn noch nicht vollständig homogen erhalten wurde), wird aber durch die Verkleinerung der Gitterkonstante beim Ersatz von Ni durch das größere Co-Atom, wie sie folgendes Schema zeigt, wahrscheinlich. Gitterkonstante von

NiMnSb.....	5,901 *k X E*	Ni_2MnSn	6,036 *k X E*
CoMnSb.....	5,888 *k X E*	Co_2MnSn	5,977 *k X E*

5. Ergebnisse.

Die folgende Zusammenstellung gibt eine Übersicht über die Struktur der bisher untersuchten Legierungen $M_IM_{II}X$ bzw. $M_IM_IM_{II}X$ innerhalb des abgesteckten Komponentenbereiches. Die bereits in Anm. 6 bzw. 8

	NiMn	CoMn	FeMn	NiFe	CoFe	NiCo
Ge.....	*B* 8	*B* 8	*B* 8	*B* 8	*B* 8	$B\,8^{inh.}$
Sn.....	H	Cl → H		$B\,8^{inh.}$	$B\,8^{inh.}$	*B* 8
Sb.....	Cl → H	Cl → ?	$B\,8^{inh.}$	$B\,8^{inh.}$	$B\,8^{inh.}$	*B* 8

beschriebenen Phasen NiMnSb und CoMnSb sind der Vollständigkeit halber mit angegeben. H bedeutet *Heusler*-Gitter, Cl → H einen Übergang zwischen diesen beiden Strukturen innerhalb des Systems. Die mit $B\,8^{inh.}$ bezeichneten Legierungen sind bei der angegebenen Zusammensetzung nicht homogen. Sie enthalten als Hauptbestandteil

[8] *H. Nowotny* und *B. Glatzl*, Mh. Chem. **83**, 237 (1952).

eine *B* 8-Phase, außerdem aber wesentlichen Anteil einer zweiten — bei den Fe-Legierungen Fe-reichen — Phase. Die *B* 8-Gitter dieser Kombinationen lassen sich nicht metallisch auffüllen über die Zusammensetzung M_3X_2 hinaus.

Daraus ergibt sich folgendes:

1. Alle Legierungen mit Ge haben *B* 8-Gitter; die maximal mögliche metallische Auffüllung des *B* 8-Gitters wird nur bei der Kombination Ni Co nicht mehr erreicht, das ist jene, die mit Sn und Sb die einzigen vollständig aufgefüllten *B* 8-Phasen gibt.
2. Kubische Phasen existieren nur in Legierungen von Sn und Sb mit Mn als metallischen Partner.
3. Fe baut sich nicht bis zur vollständigen metallischen Auffüllung M_2X ein in *B* 8-Phasen mit Sn oder Sb, und zwar weder in gleichen noch in ungleichen Verhältnissen $M_I : M_{II}$.

Der Flußspattyp einer intermetallischen Verbindung zweier Metalle I. Art und eines Metametalls ist charakterisiert durch kleinste Abstände zwischen ungleichen Atomen in Richtung der Würfeldiagonale. Die Abstände zwischen gleichen Atomen sind wesentlich größer. Die mittlere Koordinationszahl ist 6 und wächst bei der Auffüllung zum *Heusler*-Gitter auf 8. Für die Stabilität solcher Phasen innerhalb des durch obiges Schema abgesteckten Komponentenbereiches ist also notwendig, daß der X-Partner groß ist und die Differenz der Atomradien der metallischen Partner einen gewissen Mindestwert nicht unterschreitet. Da magnetische Messungen es wahrscheinlich machen, daß in diesen Phasen die 3 *d*-Schale des Mn mehr aufgefüllt ist als dem neutralen Zustand entspricht, dürfte dieser Mindestwert größer sein, als sich aus der Differenz der Atomradien ergibt. Ob die damit verknüpfte Ladungsverschiedenheit der M-Partner mitbestimmend ist für die Stabilität der kubischen Phasen, kann nicht entschieden werden.

Ist der X-Partner klein oder bilden bei großem X-Partner Co und Ni die metallischen Partner, dann existiert bei der Zusammensetzung M_2X der aufgefüllte NiAs-Typ. Dieser unterscheidet sich vom Flußspattyp durch die höhere Koordinationszahl 8 und durch ein gewisses ausgeglichenes Kräfteverhältnis zwischen Atombindungen der M-Atome und heteropolaren Bindungen M—X (Ketten M_I—M_I und Doppelketten M_{II}—X in Richtung der *c*-Achse mit gleichem Atomabstand *c*/2). Es ist bekannt, daß die Stellung des Metametalls im periodischen System maßgebend ist für dieses, die vollständige metallische Auffüllung stabilisierende Kräfteverhältnis zwischen homöopolarer, heteropolarer und natürlich auch metallischer Bindung. Die Ergebnisse der Untersuchungen von *Laves* und *Wallbaum*[1] an den binären aufgefüllten NiAs-Phasen können nun dahin ergänzt werden, daß bei Ge als Partner der ternäre *B* 8-Typ

eine höhere metallische Auffüllung verträgt als der binäre Typ, wenn einer der beiden metallischen Partner Mn oder Fe ist. Bei einem großen X-Partner wie Sn oder Sb hingegen ist die vollständige metallische Auffüllung mit einer weit höheren Gitterfehlordnung verknüpft als bei Ge und existiert nur bei der M_I—M_{II}-Kombination mit dem kleinsten mittleren Atomradius bzw. der größten metallischen Verwandtschaft.

Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny* danke ich für den Hinweis auf den $D\,8_8$-Typ bei der Strukturbestimmung von Mn_5Ge_3 und für fördernde Diskussionen.

Über 2-Methyl-1-aza-bicyclo-[0,3,5]-decan.

Von

B. Oreščanin-Majhofer und **R. Seiwerth.**

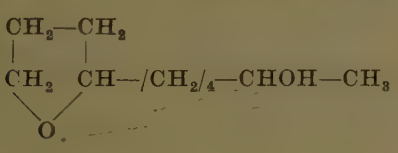
Aus dem Forschungsinstitut der „Pliva" Arznei-Fabrik, Zagreb, Jugoslawien.

(Eingelangt am 12. Juni 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 25. Juni 1953.)

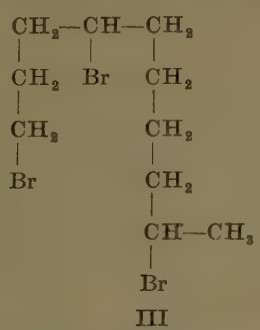
Es wird die Synthese des 2-Methyl-1-aza-bicyclo-[0,3,5]-decans, vom leicht zugänglichen 1-Methyl-5-(tetrahydro-2-furyl)-pentanol ausgehend, beschrieben.

Nachdem wir die Synthesen einiger bicyclischer Amine aus Tetrahydro-2-furyl-alkoholen[1] als Ausgangsmaterial durchgeführt haben, versuchten wir auf analoge Weise eine einfache Darstellung der noch unbekannten Base 2-Methyl-1-aza-bicyclo-[0,3,5]-decan (I).

Unsere Synthese ging von dem leicht zugänglichen 1-Methyl-5-(tetrahydro-2-furyl)-pentanol (II) aus, der mit trockenem Bromwasserstoffgas in Eisessig bei Siedetemperatur das bisher nicht beschriebene 1,4,9-Tribromdecan (III) ergab. Dieses lieferte durch Einwirkung von methylalkoholischem Ammoniak[2] bei 140° 49% der theoretisch möglichen Menge einer mit Wasserdampf flüchtigen, tertiären Base von der Zu-



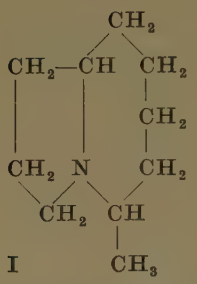
II



III

[1] *R. Seiwerth*, Arh. kem. **23**, 77 (1951); **24**, 21 (1952). — *R. Seiwerth* und *B. Oreščanin-Majhofer*, ibid. **24**, 53 (1952); Mh. Chem. **83**, 1298 (1952).

[2] Nach *V. Prelog* und Mitarbeiter, Ann. Chem. **532**, 69 (1937).



I

sammensetzung $C_{10}H_{19}N$, welche zweifellos das von uns gesuchte 2-Methyl-1-aza-bicyclo-[0,3,5]-decan (I) ist. Die neue Base wurde zur weiteren Charakterisierung in das gut kristallisierende Pikrat und Pikrolonat verwandelt.

Experimenteller Teil.

1,4,9-Tribromdecan (III).

Die Lösung von 15 g 1-Methyl-5-(tetrahydro-2-furyl)-pentanol (II) in 150 ccm Eisessig wurde mit HBr gesättigt und in die siedende Lösung anschließend durch 3 Stdn. trockenes HBr-Gas langsam eingeleitet. Darauf wurde das Lösungsmittel im Vak. abdestilliert, der Rückstand in Benzol aufgenommen und die benzolische Lösung mit Wasser, Sodalösung und wieder mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Das Benzol wurde abdestilliert und der Rückstand im Hochvak. destilliert. Fast das ganze Produkt destillierte zwischen 129 bis 130° bei 0,25 mm. Farbloses Öl, nicht löslich im Wasser und Alkohol. Ausbeute 33 g, das sind 100% d. Th.

$C_{10}H_{19}Br_3$. Ber. C 31,70, H 5,05. Gef. C 31,77, H 5,02.

2-Methyl-1-aza-bicyclo-[0,3,5]-decan (I).

33 g des Tribromderivats wurden im Autoklav mit 250 ccm 20%igem methylalkohol. Ammoniak 4 Stdn. hindurch auf 140° erhitzt. Der Inhalt des Autoklaven wurde dann durch Destillation von methylalkohol. Ammoniak befreit, der Rückstand stark alkalisch gemacht und die wasserdampfflüchtige Base mit Wasserdampf überdestilliert. Das Destillat wurde, wie schon früher beschrieben[1], mit Benzolsulfochlorid bearbeitet. Die wasserdampfflüchtige tertiäre Base verbrauchte 102 ccm 0,5 n HCl. Die Lösung des Hydrochlorids wurde im Vak. eingedampft, wobei ein kristallinisches Hydrochlorid zurückblieb. Die freie Base wurde mit konz. NaOH ausgeschieden, in Äther aufgenommen, mit NaOH und Na-Metall getrocknet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand im Vak. bei 82° und 12 mm überdestilliert. Ausbeute 6,5 g, das sind 49% d. Th.

$C_{10}H_{19}N$. Ber. C 78,37, H 12,49. Gef. C 78,20, H 12,63.

Das Pikrat schmilzt, aus Methanol umkristallisiert, bei 196°. Für die Analyse wurde es bei 100° im Vak. getrocknet.

$C_{10}H_{19}N \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. C 50,25, H 5,80. Gef. C 50,24, H 5,66.

Das Pikrolonat wurde aus wenig Methanol umkristallisiert; derbe Prismen vom Schmp. 157°. Für Analyse wurde bei 100° im Hochvak. getrocknet.

$C_{10}H_{19}N \cdot C_{10}H_8O_5N_4$. Ber. C 57,54, H 6,52, N 16,78.
Gef. C 57,01, H 6,37, N 16,97.

Die Analysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium des Chemischen Institutes der Universität (Dr. *L. Filipović*) und in unserem mikroanalytischen Laboratorium (Ing. *N. Manger*) ausgeführt.

Die Konzentration phosphorylierter Produkte des Intermediärstoffwechsels in verschiedenen Organen des gesunden Meerschweinchens.

Von

O. F. Schwarz, O. Gabriel und **O. Hoffmann-Ostenhof.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 10. Juni 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 25. Juni 1953.)

Mit der Absicht, die erhaltenen Werte als Grundlage für spätere Untersuchungen über pathologische Veränderungen des Phosphatstoffwechsels bei Meerschweinchen zu benützen, wurde es unternommen, Normalwerte verschiedener phosphorylierter Stoffwechselprodukte in Herz, Leber, Hirn und Niere zu bestimmen.

Einleitung.

Während über die Konzentration verschiedener phosphorylierter Produkte des Intermediärstoffwechsels in Geweben der Ratte bereits ausführlichere Untersuchungen vorliegen[1], ist das entsprechende Material über das Meerschweinchen noch ziemlich spärlich[2], obwohl sich gerade das Meerschweinchen häufig recht gut zum Studium pathologischer Stoffwechselveränderungen eignet.

Da wir die Absicht haben, den Einfluß verschiedener Toxine auf den Phosphatstoffwechsel des Meerschweinchens zu untersuchen, haben wir uns vorerst die Aufgabe gestellt, die Normalwerte einiger Phosphat-

---

[1] *F. Muntwyler, S. Seifter* und *D. M. Harkness*, J. Biol. Chem. **184**, 181 (1950). — *S. Rapoport, F. Lera* und *G. M. Guest*, ibid. **149**, 57 (1943). — *J. Sachs*, ibid. **181**, 655 (1949). — *S. A. Singal, S. J. Hazan, V. P. Sydenstriker* und *J. M. Littlejohn*, ibid. **200**, 875 (1953). — *R. M. Johnson* und *J. Albert*, ibid. **200**, 325 (1953).

[2] *A. H. Ennor* und *L. A. Stocken*, Biochemic. J. **42**, 549 (1948). — *M. Dubuisson*, Arch. intern. Physiol. **52**, 439 (1942). — *M. Sposito* und *J. Wara*, Rass. Fisiopatol. clin. terap. **14**, 251 (1942). — *G. B. Pinchot* und *V. L. Bloom*, J. Biol. Chem. **184**, 9 (1949).

fraktionen in Leber, Niere, Hirn und Herz des gesunden Meerschweinchens zu bestimmen. In Homogenaten der genannten Organe wurden die Konzentrationen von säurelöslichem Phosphat, Lipoidphosphat, Nucleinphosphat und Proteinphosphat festgestellt; weiters wurde das säurelösliche Phosphat einer weiteren Fraktionierung nach der Barium-Alkohol-Methode unterzogen. In einer anderen Versuchsanordnung wurden quantitative Untersuchungen über die Verteilung der verschiedenen Phosphatfraktionen in Mitochondrialpräparaten (*Cyclophorase*-Präparaten nach *Green*[3]) aus den genannten Organen durchgeführt und ebenso auch die Verteilung verschiedener Phosphatfraktionen in den isotonen Waschflüssigkeiten, die bei der Herstellung der Mitochondrialpräparationen anfallen, bestimmt.

Methodik.

I. Fraktionierung von Gesamthomogenaten.

Meerschweinchen mit einem Durchschnittsgewicht von 300 g wurden durch Genickschlag getötet, sofort die einzelnen Organe entnommen und in flüssige Luft eingetragen. Nach Wägung wurde mit eiskalter 10%iger Trichloressigsäure im Homogenisator nach *Potter*[4] unter Eiskühlung homogenisiert. Das erhaltene Homogenat wurde in einem Schliffzentrifugenröhrchen, das durch direkten Anschluß an einen Kühler die nachfolgende Extraktion der Lipoide ermöglicht, zentrifugiert, mit eiskalter 5%iger Trichloressigsäure gewaschen, wieder zentrifugiert und die überstehenden Flüssigkeiten vereinigt. Alle diese Operationen müssen sehr rasch und unter Kühlung vorgenommen werden.

Das Sediment wurde nach einer Angabe von *Schneider*[5] in Phospholipoide, Nucleinsäuren und Phosphoprotein aufgetrennt.

Aus der überstehenden Flüssigkeit wurde ein aliquoter Teil entnommen und in diesem die Konzentration des Orthophosphats einschließlich des Phosphokreatins in der Apparatur nach *Zeller*[6] bestimmt. In einem weiteren Teil wurde das sogenannte „7-Minutenphosphat" dadurch gemessen, daß die Probe 7 Min. lang mit 1 n Salzsäure hydrolysiert und darauf das Orthophosphat bestimmt wurde. Aus der Differenz zwischen der ursprünglichen Konzentration an Orthophosphat und der Orthophosphatkonzentration nach der Hydrolyse ergab sich das 7-Minutenphosphat. Ein dritter Anteil wurde nach *Le Page*[7] der Analyse auf Totalphosphat unterzogen.

Der größere Anteil der überstehenden Flüssigkeit wurde aber dazu verwendet, um die einzelnen darin enthaltenen phosphorylierten Zwischenprodukte nach der von *Le Page*[7] beschriebenen Methode auf Grundlage der verschiedenen Löslichkeit der Bariumsalze und der verschiedenen Fällbar-

[3] *D. E. Green, W. F. Loomis* und *V. Auerbach*, J. Biol. Chem. **172**, 389 (1948).

[4] *V. R. Potter* und *C. A. Elvehjem*, J. Biol. Chem. **114**, 495 (1936).

[5] *W. C. Schneider*, J. Biol. Chem. **161**, 293 (1946).

[6] *A. E. Zeller*, Helv. Chim. Acta **32**, 2512 (1949).

[7] *G. A. Le Page*, in „Manometric Techniques and Tissue Metabolism", herausgegeben von *W. W. Umbreit, R. H. Umbreit* und *J. F. Stauffer*, 2. Aufl., Minneapolis 1949, S. 185.

keit in Alkohol in Gruppen aufzutrennen. Hierbei mußte nach zwei verschiedenen Verfahren vorgegangen werden: die Methode, die bei Herz, Niere und Hirn die verläßlichsten Ergebnisse lieferte, war bei der Leber wegen ihres höhen Polysaccharidgehaltes nicht gangbar.

Verfahren A (Herz, Niere, Hirn): 5 ml des Trichloressigsäureauszuges wurden mit 1 ml einer 25%igen Bariumacetatlösung versetzt, auf pH 8,2 gebracht, 15 Min. im Kühlschrank belassen und darauf zentrifugiert. Es mußte streng darauf geachtet werden, daß der eingestellte pH-Wert während der Kühlperiode erhalten blieb. Der Niederschlag wurde in zirka 2 ml 0,1 n Salzsäure gelöst, der Lösung ein Tropfen Bariumacetatlösung zugesetzt, sie wieder auf pH 8,2 gebracht und wie vorher 15 Min. lang gekühlt. Der dabei entstandene Niederschlag wurde wiederum abzentrifugiert, darauf mit 2 n Schwefelsäure bis zur völligen Ausfällung der Ba-Ionen versetzt, das ausgefallene Bariumsulfat durch Zentrifugieren entfernt und mit Wasser gewaschen. Die überstehenden Flüssigkeiten wurden vereinigt und auf 10 ml aufgefüllt. Diese Lösung wird als die *bariumunlösliche Fraktion* bezeichnet; in ihr wurden die Konzentrationen des anorganischen Phosphats, des 7-Minutenphosphats und des Totalphosphats bestimmt.

Die nach der Ausfällung mit Bariumacetat erhaltenen überstehenden Flüssigkeiten wurden wiederum auf pH 8,2 gebracht, dann mit dem Vierfachen ihres Volumens Äthanol versetzt und $^1/_2$ Std. im Kühlschrank stehen gelassen, wobei auf die Konstanz des pH-Wertes geachtet wurde. Der entstandene Niederschlag wurde darauf abzentrifugiert, sodann in zirka 2 ml 1 n Salzsäure gelöst, das Barium mit 2 n Schwefelsäure entfernt und der Bariumsulfatniederschlag mit Wasser gewaschen. Die überstehenden Flüssigkeiten wurden vereinigt und auf 10 ml aufgefüllt. Diese Lösung wird als die *bariumlösliche, alkoholunlösliche Fraktion* bezeichnet; in ihr wurden 7-Minutenphosphat und Totalphosphat bestimmt.

Die bei der Alkoholfällung abgetrennte Lösung wurde direkt nach dem Eindampfen der Phosphatbestimmung zugeführt und ist in den Tabellen als *bariumlösliche, alkohollösliche Fraktion* verzeichnet.

Verfahren B (Leber): 5 ml des Trichloressigsäureauszuges wurden auf pH 8,2 gebracht, darauf zuerst 1 ml 25%iger Bariumacetatlösung versetzt, dann das Vierfache des Volumens an 95%igem Äthanol zugegeben und $^1/_2$ Std. im Kühlschrank stehengelassen. Der entstandene Niederschlag wurde abzentrifugiert; die überstehende Lösung wird mit I bezeichnet. Der Niederschlag wurde in 1 n Salzsäure gelöst, ein Tropfen Bariumacetatlösung hinzugesetzt, das Gemisch auf pH 8,2 gebracht und darauf 15 Min. im Kühlschrank stehengelassen. Der jetzt entstandene Niederschlag wurde wiederum abzentrifugiert; die überstehende Lösung wird mit II bezeichnet. Der Niederschlag wurde in 1 n Salzsäure gelöst, ein Tropfen Bariumacetat zugefügt und dann abzentrifugiert. Der so erhaltene Niederschlag enthält die *bariumunlösliche Fraktion;* er wurde wie im Verfahren A weiterverarbeitet. Die überstehende Lösung wird als III bezeichnet.

Die Lösungen II und III wurden vereinigt, auf pH 8,2 gebracht, mit dem Vierfachen ihres Volumens an 95%igem Äthanol versetzt, $^1/_2$ Std. im Kühlschrank stehengelassen und der entstandene Niederschlag abzentrifugiert. Der Niederschlag enthält die *bariumlösliche, alkoholunlösliche Fraktion;* er wurde wie im Verfahren A weiterverarbeitet. Die überstehende Lösung wird als IV bezeichnet.

Die Lösungen I und IV wurden vereinigt und stellen die *bariumlösliche, alkohollösliche Fraktion* dar.

II. Fraktionierung in den Mitochondrialpräparationen und in der überstehenden Flüssigkeit.

Meerschweinchen mit einem Durchschnittsgewicht von 300 g wurden durch Genickschlag getötet, sofort die einzelnen Organe entnommen, in Eiswasser aus *Aqua destillata* eingetragen, mit Filtrierpapier getrocknet, gewogen und pro Gramm Organ mit der 5fachen Menge 0,9%iger eiskalter Kaliumchloridlösung im Homogenisator nach *Potter*[4] homogenisiert. Aus dem erhaltenen Homogenat wurde durch Verdünnen mit derselben Kaliumchloridlösung 1 : 6 eine Suspension hergestellt. In 1 ml dieser Suspension bestimmte man das Totalphosphat des Homogenats. Der Rest der Suspension wurde zur Herstellung von Cyclophorasepräparationen nach *Green*[3] (R_3) benützt. Die Waschflüssigkeiten wurden vereinigt und auf ein bestimmtes Volumen gebracht. Davon wurden 5 ml mit 5 ml 10%iger Trichloressigsäure enteiweißt und nach Abzentrifugieren in der überstehenden Flüssigkeit die Konzentration von anorganischem Phosphat, 7-Minutenphosphat und Totalphosphat bestimmt.

Die R_3-Fraktion wurde mit 5%iger kalter Trichloressigsäure homogenisiert, zentrifugiert, die überstehende Flüssigkeit auf 10 ml gebracht und darin Orthophosphat, 7-Minutenphosphat und Totalphosphat bestimmt. Die Orthophosphatfraktion wird in Übereinstimmung mit *Teply*[8] als „Gelphosphat" bezeichnet. Im extrahierten Sediment wurde das Totalphosphat bestimmt.

Ergebnisse.

Die in unseren Meßreihen erhaltenen Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 dargestellt.

Diskussion.

Bevor wir in die Diskussion unserer Ergebnisse eingehen, wollen wir kurz einen Überblick über die Inhaltsstoffe der einzelnen Fraktionen geben, die wir mit unseren Methoden erhalten haben. Nach Angaben von *Le Page*[7] und *Greenberg*[9] enthalten von den einzelnen Fraktionen, die wir in Tabelle 1 anführen, die *bariumunlösliche Fraktion* anorganisches Phosphat (als solches bestimmt), Adenosintriphosphat (ATP), Adenosindiphosphat (ADP), Fructose-1,6-diphosphat (FDP), die Phosphoglycerinsäuren und Phytinsäure. Durch die Bestimmung des 7-Minutenphosphats werden zwei Phosphatreste des ATP, einer des ADP, sowie etwa ein halber Phosphatrest von FDP erfaßt. Die *bariumlösliche, alkoholunlösliche Fraktion* enthält Phosphokreatin, Glucose-1-phosphat, Glucose-6-phosphat, Phosphoenolbrenztraubensäure, Triosephosphat, Adenylsäure, die Phosphopyridinnucleotide (DPN und TPN), Pentosephosphat und Inosinsäure. Durch die Bestimmung des 7-Minutenphosphats werden

[8] *L. J. Teply*, Arch. Biochemistry **24**, 383 (1949). — *D. E. Green, W. A. Atchley, J. Nordmann* und *L. J. Teply*, ibid. **24**, 359 (1949). — Vgl. auch *D. E. Green*, Biol. Rev. Cambridge, Phil. Soc. **26**, 410 (1951).

[9] *D. M. Greenberg*, in „Phosphorus Metabolism", herausgegeben von *W. D. McElroy* und *B. Glass*, Bd. II, Baltimore 1952, S. 3.

Tabelle 1. Phosphatfraktionen in verschiedenen Geweben des Meerschweinchens.

Die Werte stellen $\mu g\ P$ pro g Frischgewebe dar. Die angegebenen Worte sind arithmetische Mittelwerte aus den erhaltenen Meßwerten; der mittlere Fehler der Mittelwerte wurde aus der Formel

$$\overline{M} = \pm \sqrt{\frac{\Sigma f^2}{n\,(n-1)}}$$

berechnet. In der Klammer ist die Anzahl der Versuche angegeben.

Fraktion	Leber	Niere	Hirn	Herz
Trichloressigsäurelösliche Fraktion.				
Fraktionen vor der Barium-Alkoholfällung: Anorganisches Phosphat + Kreatinphosphat	181 ± 6 (9)	190 ± 9 (9)	313 ± 7 (7)	221 ± 12 (7)
7-Minutenphosphat	149 ± 12 (7)	75 ± 4 (8)	86 ± 10 (5)	173 ± 8 (6)
Totalphosphat	1227 ± 35 (3)	1084 ± 77 (3)	1219 ± 124 (4)	1335 ± 15 (2)
Bariumunlösliche Fraktion: Anorganisches Phosphat	175 ± 14 (5)	168 ± 10 (8)	296 ± 9 (7)	193 ± 15 (6)
7-Minutenphosphat	100 ± 11 (4)	58 ± 5 (7)	47 ± 10 (4)	125 ± 15 (6)
Totalphosphat	752 ± 32 (3)	666 ± 53 (5)	846 ± 71 (3)	970 ± 32 (4)
Bariumlösliche, alkoholunlösliche Fraktion: 7-Minutenphosphat	18 ± 2 (2)	19 ± 6 (2)	—	37 (1)
Totalphosphat	381 ± 17 (3)	477 ± 34 (4)	483 (1)	340 ± 12 (3)
Bariumlösliche, alkohollösliche Fraktion: Totalphosphat	332 ± 50 (4)	190 ± 33 (4)	326 ± 28 (3)	347 ± 32 (3)
Trichloressigsäureunlösliche Fraktion.				
Lipoidphosphat	745 ± 23 (5)	695 ± 84 (6)	595 ± 30 (7)	906 ± 83 (5)
Nucleinphosphat	569 ± 38 (8)	551 ± 31 (5)	300 ± 36 (5)	329 ± 28 (8)
Proteinphosphat	385 ± 12 (7)	385 ± 53 (4)	270 ± 18 (5)	210 ± 25 (9)
Summe (berechnet)	**1699**	**1631**	**1165**	**1445**

Tabelle 2. Phosphatfraktionen in Mitochondrialpräparationen und in der überstehenden Flüssigkeit, die bei der Herstellung solcher Präparationen anfällt.

Bezüglich der Zahlenwerte gilt das bei Tabelle 1 Gesagte.

Fraktion	Leber	Niere	Hirn	Herz
Mitochondrialpräparationen (Cyclophorasesystem, R_3-Gel).				
Trichloressigsäurelösliche Fraktion:				
Gelphosphat	73 ± 5 (6)	90 ± 4 (5)	125 ± 12 (3)	89 ± 3 (3)
7-Minutenphosphat	30 ± 3 (2)	27 (1)	39 ± 3 (2)	48 ± 7 (3)
Totalphosphat	282 ± 19 (4)	266 ± 12 (4)	—	—
Totalphosphat in der trichloressigsäure-unlöslichen Fraktion.	1337 ± 24 (4)	1274 ± 81 (4)	—	—
Überstehende Flüssigkeit.				
Orthophosphat	155 ± 11 (6)	182 ± 14 (5)	315 ± 17 (4)	272 ± 45 (3)
7-Minutenphosphat	152 ± 16 (6)	85 ± 9 (5)	70 ± 8 (4)	264 ± 55 (3)
Totalphosphat	1548 ± 224 (4)	1423 ± 82 (4)	—	—
Vollhomogenat.				
Totalphosphat, bestimmt	3242 ± 211 (4)	2847 ± 42 (4)	—	—
Totalphosphat, errechnet	3167	2960		

hier der Phosphatrest von Phosphokreatin und Glucose-1-phosphat komplett sowie die Phosphatreste der Phosphoenolbrenztraubensäure und des Triosephosphats etwa zur Hälfte erfaßt. In der bariumlöslichen, *alkohollöslichen Fraktion* wurden bisher nur 1,2-Propandiolphosphat und Aminoäthylphosphat nachgewiesen.

Die von *Schneider*[5] vorgeschlagene Methodik zur Bestimmung von Lipoidphosphat, Nucleinphosphat und Proteinphosphat in der trichloressigsäureunlöslichen Fraktion gibt ein gutes Bild über die Verteilung des Phosphats in dieser Fraktion.

Auf eine gesonderte Bestimmung des Kreatinphosphats wurde verzichtet, weil durch die angewandte Methodik zumindest teilweise ein Abbau des Kreatinphosphats erfolgt[10]. Ebenso wurde auch keine

[10] *H. McIlwain, L. Buchel* und *J. D. Cheshire*, Biochemic. J. 48, 12 (1951). — Vgl. auch *H. Weil-Malherbe*, in „Die Chemie und der Stoffwechsel

weitere Auftrennung der einzelnen Fraktionen versucht, da sie für unsere Absichten nicht unbedingt erforderlich war.

Die Versuche, die in Tabelle 2 referiert werden, wurden hauptsächlich zu dem Zweck unternommen, um über die Verteilung des energiereich gebundenen Phosphats zwischen den Mitochondrialpräparationen und den überstehenden Flüssigkeiten Aufschluß zu erhalten. Außerdem interessierte uns die als „Gelphosphat" bezeichnete Fraktion, da diese Fraktion nach Ansicht von *Teply*[8] in einem Zusammenhang mit den Vorgängen der Atmungskettenphosphorylierung (oxydativen Phosphorylierung) steht und es deshalb möglich erscheint, aus einer unter pathologischen Bedingung erfolgenden Mengenänderung dieser Fraktion in irgendeinem Organ auf eine dort stattfindende Veränderung — wahrscheinlich meist Hemmung — der Atmungsketten-phosphorylierung zu schließen[11].

Die Durchführung dieser zweiten Versuchsserie versetzt uns aber auch in die Lage, eine gewisse Kontrolle der Richtigkeit unserer Werte vorzunehmen. Tabelle 3 ist eine entsprechende Zusammenstellung von Werten für das Totalphosphat, die mit beiden Methoden erhalten wurden.

Tabelle 3. Zusammenstellung einiger in den Tabellen 1 und 2 angeführten Werte für Phosphatfraktionen aus Leber und Niere.

Fraktion	Leber	Niere
Totalphosphat in der trichloressigsäurelöslichen Fraktion	1127	1084
Lipoidphosphat	745	695
Nucleinphosphat	569	551
Proteinphosphat	385	385
Summe, berechnet	**2926**	**2715**
Totalphosphat in der überstehenden Flüssigkeit	1548	1423
Totalphosphat in den Mitochondrialpräparationen	1619	1540
Summe, berechnet	**3167**	**2960**
Totalphosphat im Vollhomogenat (Summe, bestimmt)	3242	2847

Aus Tabelle 3 ersehen wir, daß die durch Addition errechneten (in der Tabelle fett gedruckten) Werte für das Totalphosphat, die mit beiden Methoden erhalten wurden, untereinander und auch mit den experimentell bestimmten Totalphosphatwerten im Vollhomogenat befriedigend übereinstimmen.

Eine gewisse Übereinstimmung wird auch erhalten, wenn wir die Summen der Werte des anorganischen Phosphats und des 7-Minuten-

des Nervengewebes", 3. Coll. Ges. physiol. Chem. Mosbach, Berlin 1952, S. 41.

[11] Vgl. aber *R. K. Crane* und *F. Lipmann*, J. Biol. Chem. **201**, 235, 245 (1953).

Tabelle 4. Zusammenstellung der Summen aus den Werten für anorganisches Phosphat und 7-Minutenphosphat in Leber, Niere, Hirn und Herz.

Fraktion	Leber	Niere	Hirn	Herz
Summe aus den Werten für das anorganische Phosphat und das 7-Minutenphosphat vor der Barium-Alkohol-Fällung	330	265	399	394
Dieselbe Summe, berechnet aus den entsprechenden Werten für die beiden Fraktionen der Barium-Alkohol-Fällung	293	245	343	355
Summe aus den Werten für das anorganische Phosphat und das 7-Minutenphosphat in den überstehenden Flüssigkeiten bei Herstellung der Mitochondrialpräparationen	307	267	385	536
Summe aus den Werten für das Gelphosphat und das 7-Minutenphosphat in den Mitochondrialpräparationen	103	117	164	137

phosphats aus den Tabellen 1 und 2 gegenüberstellen, wie das in Tabelle 4 vorgenommen wird.

Die Werte der Tabelle 4 lassen aber auch auf die interessante Tatsache schließen, daß das Gelphosphat, das durch Extraktion mit 5%iger Trichloressigsäure aus den Mitochondrialpräparationen (Cyclophorasegel) erhalten wird, bei der Trichloressigsäureextraktion der Gesamthomogenate wider Erwarten nicht in die trichloressigsäurelösliche Fraktion geht, wenn das Gewebe sofort mit Trichloressigsäure behandelt wird.

Ein näheres Eingehen auf die Verschiedenheiten der Phosphatfraktionen in den einzelnen Organen erscheint im derzeitigen Stadium der Untersuchungen noch als verfrüht. Wir möchten aber hier auf eine Erscheinung hinweisen, die bereits von *McIlwain*[10] beobachtet wurde, und vielleicht allgemeineres Interesse besitzt. Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, zeigen die 7-Minutenphosphatfraktionen aus dem Hirn vergleichsweise sehr niedrige Werte. Der Grund dafür ist, daß die von uns gewählte Methode des Dekapitierens extreme konvulsive Reizungen im Hirn auslöst, die verschiedene schnell verlaufende chemische Prozesse und darunter auch den weitgehenden Abbau des energiereichen Phosphats zu Orthophosphat zur Folge haben. Diese Erscheinung kann dadurch vermieden werden, daß man die Tiere nicht durch Dekapitieren, sondern durch Eintauchen in flüssige Luft *in toto* tötet. Zur Durchführung dieser Methodik standen uns aber nicht die entsprechenden Möglichkeiten zur Verfügung.

Wir danken den Herren Doz. Dr. *W. Zischka* und Dr. *H. Eibl* für die tatkräftige Mithilfe.

Eine neue thermische Zustandsgleichung der Gase und Flüssigkeiten.

Von

Joseph Himpan*.

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 26. Mai 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 25. Juni 1953.)

Eine rechnerisch bequem zu handhabende Zustandsgleichung mit vier Stoffkonstanten wird auf ihre Brauchbarkeit für die quantitative Darstellung des Produktes pV und der *Boyle*-Temperaturen von Wasser, sowie der Molwärmen C_p von Stickstoff und Kohlendioxyd als Funktion des Druckes, schließlich der Molwärme C_p des Wassers als Funktion der Temperatur geprüft. Die Übereinstimmung mit der Erfahrung ist befriedigend.

1. Einleitung.

Wir haben bei Veröffentlichung[1] einer fünfkonstantigen Zustandsgleichung bereits auf einen Sonderfall dieser Zustandsgleichung, welche nur vier Konstanten enthält, aufmerksam gemacht. Bisher ist über diesen Sonderfall nur in einer Vormitteilung[2] kurz berichtet worden. Inzwischen haben vom Verfasser durchgeführte umfangreiche Untersuchungen gezeigt, daß diesem Sonderfall besondere Bedeutung zukommt, weil damit nicht nur sehr einfach zu rechnen ist, sondern auch die p-V-T-Daten der Stoffe bereits zufriedenstellend wiedergegeben werden können. Es ist in dieser Arbeit Wert darauf gelegt worden, diese vierkonstantige Zustandsgleichung besonders übersichtlich abzuleiten. Ferner werden die vollständigen Formeln für die Volumabhängigkeit von Entropie, Enthalpie und spez. Wärmen gegeben. Vergleiche zwischen Messung und Rechnung geben eine gute Übereinstimmung mit der Erfahrung.

* Adresse: Hôtel Astor, 19 bis, rue du Mont Valérien, Suresnes (Seine), Frankreich.

[1] *J. Himpan*, Z. Physik **133**, 647 (1952).

[2] *J. Himpan*, Naturwiss. **39**, 426 (1952).

2. Ableitung der neuen vierkonstantigen thermischen Zustandsgleichung.

Für unsere vierkonstantige thermische Zustandsgleichung der Gase und Flüssigkeiten ist folgende Form gewählt worden:

$$\left\{p + \frac{a}{T\,(V-b)\,(V-c)}\right\}\{V-d\} = R\,T. \tag{1}$$

Die Gl. (1) enthält eine universelle Konstante, nämlich die universelle Gaskonstante R, und vier individuelle Konstanten, nämlich a, b, c, d. Die in Gl. (1) enthaltenen vier individuellen Konstanten müssen für jeden Stoff gesondert berechnet werden. Die eindeutige Berechnung der individuellen Konstanten a, b, c, d wird später gezeigt werden.

In Gl. (1) können die individuellen Konstanten a, b, c, d durch folgende Beziehungen ausgedrückt werden:

$$a = p_c\,V_c^2\,T_c\,f_a, \tag{2}$$

$$b = V_c\,f_b, \tag{3}$$

$$c = V_c\,f_c, \tag{4}$$

$$d = V_c\,f_d. \tag{5}$$

In den Gl. (2) bis (5) bedeuten p_c, V_c, T_c die kritischen Daten eines Stoffes, während f_a, f_b, f_c, f_d dimensionslose individuelle Konstanten darstellen, die für jeden Stoff gesondert bestimmt werden müssen.

Die sogenannte „reduzierte" Form der thermischen Zustandsgleichung (1), also ihre dimensionslose Form, erhält man, wenn man darin die „reduzierten" Zustandsgrößen $\pi = p/p_c$, $\Omega = V/V_c$, $\tau = T/T_c$ einführt, wobei gleichzeitig a, b, c, d durch die Beziehungen (2) bis (5) ausgedrückt werden sollen und zur Abkürzung für $R\,T_c/p_c\,V_c = s$ (kritischer Faktor) gesetzt wird. Man erhält:

$$\left\{\pi + \frac{f_a}{\tau\,(\Omega - f_b)\,(\Omega - f_c)}\right\}\{\Omega - f_d\} = s\,\tau. \tag{6}$$

Bekanntlich gibt es für jeden Stoff in seinem Zustandsgebiet gewisse Stellen, wo er das ideale Gasgesetz, das heißt das Gesetz von *Boyle-Mariotte* genau befolgt, also wo $p\,V = R\,T$ gilt oder, was dasselbe bedeutet, wo $\pi\,\Omega = s\,\tau$ ist. Solche *Boyle-Mariotte*-Zustände treten nicht nur im Gasgebiet, sondern auch im Flüssigkeitsgebiet auf. Zum Beispiel ist sehr wohl bekannt, daß die *Boyle-Mariotte*-Temperatur T_B eines Stoffes keine Konstante, sondern eine Funktion des Druckes, oder besser gesagt, des *Boyle-Mariotte*-Druckes p_B ist. Unsere neue thermische Zustandsgleichung muß daher imstande sein, auch diese soeben besprochene Tatsache wiederzugeben, wenn sie den Anspruch erhebt, eine gute thermische Zustandsgleichung zu sein. Der funktionelle Zusammenhang der *B.-M.*-Zustandsgrößen nach unserer Zustandsgleichung

ergibt sich sofort, wenn man z. B. in Gl. (6) $\pi\,\Omega = s\,\tau$ setzt. Man findet, wobei zur Kennzeichnung, daß wir es jetzt mit $B.$-$M.$-Zustandsgrößen zu tun haben, überall der Index B angebracht werde:

$$f_a\,\Omega_B\,(\Omega_B - f_d) - s\,f_d\,\tau^2{}_B\,(\Omega_B - f_b)\,(\Omega_B - f_c) = 0 \qquad (7)$$

oder in anderer Schreibweise:

$$f_a\,(s\,\tau_B - \pi_B\,f_d) - f_d\,\tau_B\,(s\,\tau_B - \pi_B\,f_b)\,(s\,\tau_B - \pi_B\,f_c) = 0. \qquad (7\,a)$$

Wir wollen nun darangehen, die vier individuellen Konstanten f_a, f_b, f_c, f_d aus zwei ausgezeichneten Meßpunkten zu berechnen. Diese zwei Meßpunkte sind:

I. Meßpunkt: Der kritische Punkt (p_c, V_c, T_c).

II. Meßpunkt: Ein Meßpunkt (p_h, V_h, T_c) auf der kritischen Isotherme, der dem Hochdruckgebiet angehört. (In einer früheren Arbeit[1] haben wir ausgeführt, daß dieser zweite Meßpunkt auf der kritischen Isotherme gerade der Meßpunkt, wo das ideale Gasgesetz erfüllt ist, also der kritische $B.$-$M.$-Punkt, sein soll. Es hat sich inzwischen gezeigt, daß diese Beschränkung fallen gelassen und ein beliebig anderer Meßpunkt auf der kritischen Isotherme genommen werden kann, der so weit wie möglich im Hochdruckgebiet liegen soll.)

Zur eindeutigen Berechnung der vier individuellen Konstanten f_a, f_b, f_c, f_d sind vier voneinander unabhängige Gleichungen notwendig, welche wir wie folgt aus den zwei Meßpunkten I, II gewinnen können:

1. Wir verlangen von unserer Zustandsgleichung, daß sie im kritischen Punkt genau mit der Erfahrung übereinstimme. Für den kritischen Punkt gilt: $\pi = \Omega = \tau = 1$. Setzt man dies in Gl. (6) ein, so findet man:

$$1 = \frac{s}{(1-f_d)} - \frac{f_a}{(1-f_b)\,(1-f_c)}. \qquad (8)$$

2. In Übereinstimmung mit der Erfahrung soll die kritische Isotherme nach unserer Zustandsgleichung im kritischen Punkt im p-V-Diagramm eine horizontale Tangente ergeben, das heißt es muß im kritischen Punkt sein: $(\delta\pi/\delta\Omega)_\tau = 0$. Führt man letztere Operation an Gl. (6) durch, so findet man:

$$0 = \frac{s}{(1-f_d)^2} - \frac{f_a\,[(1-f_b) + (1-f_c)]}{(1-f_b)^2\,(1-f_c)^2}. \qquad (9)$$

3. Außerdem soll in Übereinstimmung mit der Erfahrung die kritische Isotherme nach unserer Zustandsgleichung im kritischen Punkt einen Wendepunkt besitzen, das heißt es muß im kritischen Punkt sein: $(\delta^2\pi/\delta\Omega^2)_\tau = 0$. Führt man letztere Operation an Gl. (6) durch, so findet man:

$$0 = \frac{s}{(1-f_d)^3} - \frac{f_a\,[(1-f_b)^2 + (1-f_b)\,(1-f_c) + (1-f_c)^2]}{(1-f_b)^3\,(1-f_c)^3}. \qquad (10)$$

4. Unsere Zustandsgleichung soll in Übereinstimmung mit der Erfahrung auf der kritischen Isotherme genau die Meßwerte des II. Meßpunktes p_h, V_h ergeben. Setzt man dies für Gl. (6) voraus, so findet man:

$$\pi_h = \frac{s}{(\Omega_h - f_d)} - \frac{f_a}{(\Omega_h - f_b)(\Omega_h - f_c)}. \tag{11}$$

Da in den Gl. (8) bis (11) die Größen $s = RT_c/p_c V_c$, $\pi_h = p_h/p_c$ und $\Omega_h = V_h/V_c$ als bekannt vorausgesetzt werden, haben wir mit diesen Gleichungen vier voneinander unabhängige Gleichungen zur eindeutigen Berechnung der vier individuellen Konstanten f_a, f_b, f_c, f_d gewonnen.

Bei der Auflösung der vier Gl. (8) bis (11) nach ihren Unbekannten f_a, f_b, f_c, f_d wird man zweckmäßigerweise folgendermaßen vorgehen: Zunächst findet man durch Kombination der Gl. (8), (9), (10):

$$f_a = \frac{(f_d + s - 1)^3}{s}, \tag{12}$$

$$f_b = 1 - \frac{f_d + s - 1}{2}\left[1 - \sqrt{1 - \frac{4(1 - f_d)}{s}}\right], \tag{13}$$

$$f_c = 1 - \frac{f_d + s - 1}{2}\left[1 + \sqrt{1 - \frac{4(1 - f_d)}{s}}\right]. \tag{14}$$

Die Gl. (12), (13), (14) können wir in Gl. (11) einführen und erhalten damit eine Gleichung, welche nur mehr f_d als Unbekannte enthält. Diese Gleichung lautet:

$$[(1 - f_d)(f_d + s - 1)^2 + s(\Omega_h - 1)(f_d + s - 1) +$$
$$+ s(\Omega_h - 1)^2][\pi_h(\Omega_h - f_d) - s] + (f_d + s - 1)^3(\Omega_h - f_d) = 0. \tag{15}$$

Gl. (15) ist eine Gleichung 4. Grades in f_d und hat damit vier Wurzeln für f_d. Zwei dieser Wurzeln sind im allgemeinen imaginär und haben daher keine physikalische Bedeutung. Die anderen zwei Wurzeln $f_{d,1}$ und $f_{d,2}$ sind reell und haben im allgemeinen folgende Größeneigenschaften:

$$0 < f_{d,1} < \Omega_h < f_{d,2}. \tag{16}$$

Aus der Ungleichung (16) kann sofort gefolgert werden, daß nur $f_{d,1}$ die alleinige physikalisch sinnvolle Wurzel darstellt, da f_d nichts anderes bedeutet als das reduzierte Grenzvolumen, auf das ein Stoff überhaupt zusammengedrückt werden kann, dieses jedoch kleiner sein muß als Ω_h. Hat man also f_d mittels Gl. (15) und Ungleichung (16) bestimmt, dann können auch mittels der Gl. (12), (13), (14) die anderen individuellen Konstanten f_a, f_b, f_c berechnet werden.

3. Praktische Beispiele.

Zunächst sei an einem Beispiel gezeigt, wie die individuellen Funktionen der neuen thermischen Zustandsgleichung praktisch berechnet werden. Es sei die Aufgabe gestellt, die thermische Zustandsgleichung des N_2 aufzufinden. Gegeben sind: I. Meßpunkt (krit. Punkt)[3]: $p_c = 33{,}49$ Atm.; $V_c = 90{,}08$ cm³/mol; $T_c = 125{,}96°$ K. II. Meßpunkt (Hochdruckpunkt)[4]: $p_h = 3413$ Atm.; $V_h = 27{,}631$ cm³/mol; $T = T_c = 125{,}96°$ K. Aus den zwei gegebenen Meßpunkten findet man sofort: $s = R T_c/p_c V_c = 82{,}0567 \cdot 125{,}96/33{,}48 \cdot 90{,}08 = 3{,}426$; $\pi_h = p_h/p_c = 3413/33{,}49 = 101{,}911$; $\Omega_h = V_h/V_c = 27{,}631/90{,}08 = 0{,}30674$. Einführung letzterer Größen in Gl. (15) ergibt:

$$[(1 - f_d)(f_d + 2{,}426)^2 - 2{,}3751 (f_d + 2{,}426) + 1{,}8961] [101{,}911 (0{,}3067 - f_d) - 3{,}426] + (f_d + 2{,}426)^3 (0{,}3067 - f_d) = 0. \quad (17)$$

Sucht man aus Gl. (17) die relle Wurzel, die kleiner als $\Omega_h = 0{,}3067$ ist, so findet man $f_d = 0{,}2801$. Damit ist aber bereits die gesuchte individuelle Konstante f_d ermittelt und wir können daher jetzt auch die anderen individuellen Konstanten f_a, f_b, f_c mittels der Gl. (12), (13), (14) berechnen. Man findet: $f_a = 5{,}7842$; $f_b = 0{,}1873$; $f_c = -0{,}8933$. Es ist nunmehr ein leichtes, mittels der Beziehungen (2) bis (5) die thermische Zustandsgleichung des N_2 aufzustellen. An dem gezeigten Beispiel ist zu erkennen, wie einfach und kurz der Rechengang zur Auffindung der neuen thermischen Zustandsgleichung eines Stoffes aus den zwei als bekannt vorausgesetzten Meßpunkten ist. Die nachfolgende Tabelle 1 bringt eine Zusammenstellung von Meßpunkten und daraus berechneter individueller f-Werte verschiedener Stoffe.

Tabelle 1.

	I. Meßpunkt (krit. Punkt)			II. Meßpunkt (Hochdruckpunkt)			Individuelle f-Werte			
	p_c Atm.	V_c cm³/mol	T_c °K	p_h Atm.	V_h cm³/mol	T_c °K	f_a	f_b	f_c	f_d
...	33,49	90,08	125,96	3413	27,631	125,96	5,7842	0,1873	−0,8933	0,2801
O^5.	218,0	57,606	647,4	2513,5	21,135	647,4	10,2217	0,2361	−1,7460	0,2797
$_6$.	72,9	94,00	304,2	1417,4	37,324	304,2	7,2211	0,2829	−1,2559	0,3340

Auf Grund der Tabelle 1 und mit Hilfe der Gl. (2) bis (5) können wir sofort für die in dieser Tabelle aufgeführten Stoffe deren Zustands-

[3] *R. Loisy*, J. chim. phys. **47**, 10 (1950).
[4] *M. Benedict*, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 2239 (1937).

gleichungen angeben. Diese lauten (p in Atm., V in cm³/mol, T in ° K):

Stickstoff:

$$\left\{p + \frac{1{,}97993 \cdot 10^8}{T\,(V - 16{,}872)\,(V + 80{,}468)}\right\}\{V - 25{,}231\} = 82{,}0567\ T. \quad (18)$$

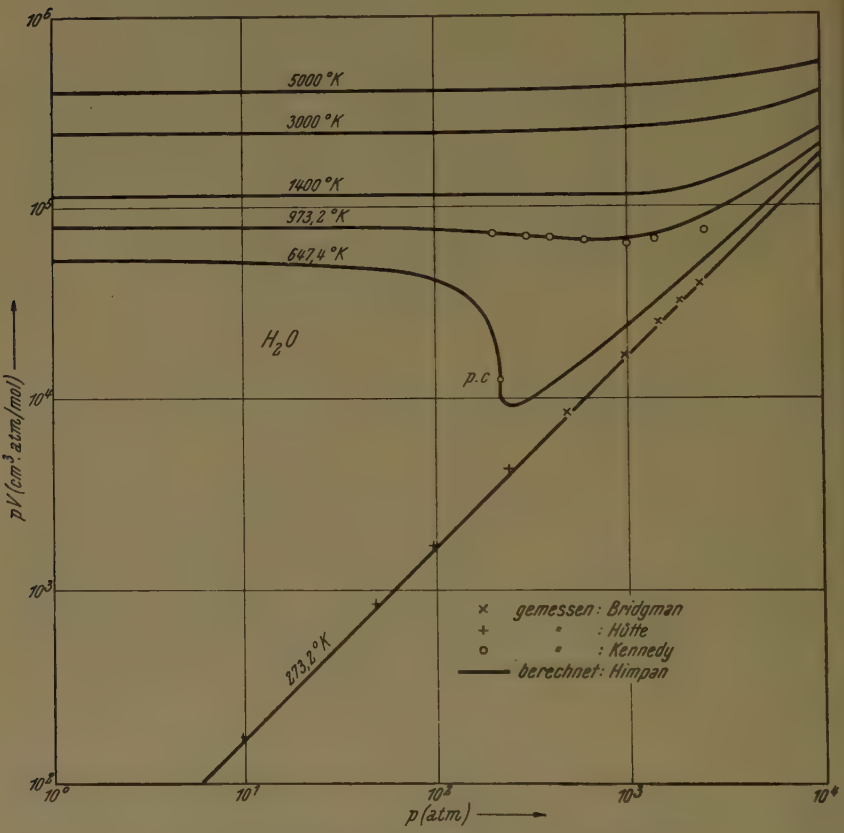


Abb. 1. Isothermen des Wassers im pV-p-Diagramm.

Wasser:

$$\left\{p + \frac{4{,}78727 \cdot 10^9}{T\,(V - 13{,}598)\,(V + 100{,}578)}\right\}\{V - 16{,}111\} = 82{,}0567\ T. \quad (19)$$

Kohlendioxyd:

$$\left\{p + \frac{1{,}41496 \cdot 10^9}{T\,(V - 26{,}593)\,(V + 118{,}055)}\right\}\{V - 31{,}396\} = 82{,}0567\ T. \quad (20)$$

Um die Leistungsfähigkeit der neuen thermischen Zustandsgleichung bildlich aufzuzeigen, haben wir als Beispiel die Zustandsgleichung (19) des Wassers herausgegriffen und diese für einige Isothermen in Abb. 1

ausgewertet. Man erkennt in dieser Figur die gute Übereinstimmung mit der Erfahrung[5, 6, 7, 8], angefangen von niedrigen Drucken bis hinauf zu sehr hohen Drucken.

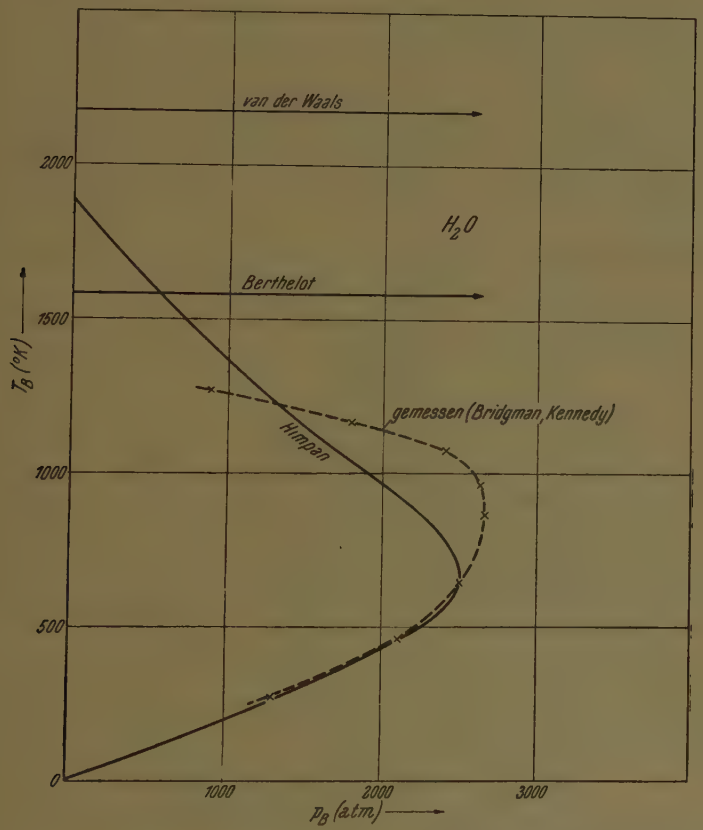


Abb. 2. Vergleich des Verhaltens der *Boyle-Mariotte*-Temperatur des Wassers im *T-p*-Diagramm.

In Abb. 2 ist weiters das Verhalten der *Boyle-Mariotte*-Temperatur T_B als Funktion des *Boyle-Mariotte*-Druckes p_B des Wassers gezeigt. Während man nach der neuen Zustandsgleichung [unter Benützung der Gl. (7a)] eine gute qualitative und zum Teil auch gute quantitative Übereinstimmung mit der Erfahrung[5, 7] findet, zeigt gleichzeitig die Abb. 2 das

[5] *G. C. Kennedy*, Amer. J. Science 248, 540 (1950).
[6] *A. Michels, C. Michels* und *H. Wouters*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A 53, 214 (1936).
[7] *P. W. Bridgman*, Proc. Amer. Acad. Arts Sciences 47, 439 (1912).
[8] *Hütte*, Taschenbuch, 27. Ausg., S. 566—568 (1948).

vollständige Versagen bei der Darstellung des funktionellen Verlaufes der *Boyle-Mariotte*-Temperatur nach den bekannten Gleichungen von *van der Waals* und *Berthelot*.

4. Die Berechnung der Volum- bzw. Druckabhängigkeit von Entropie, Enthalpie und spez. Wärmen C_v und C_p.

Zur Berechnung der Volum- bzw. Druckabhängigkeit der kalorischen Größen Entropie, Enthalpie und spez. Wärmen können wir die nachfolgenden Beziehungen benützen. Diese Beziehungen, die allgemein bekannt sind und auf deren Herleitung daher hier verzichtet werden kann, lauten:

Volumabhängigkeit der Entropie:

$$(\delta S/\delta V)_T = -(\delta V/\delta T)_p\,(\delta p/\delta V)_T. \tag{21}$$

Druckabhängigkeit der Entropie:

$$(\delta S/\delta p)_T = -(\delta V/\delta T)_p. \tag{21a}$$

Volumabhängigkeit der Enthalpie:

$$(\delta H/\delta V)_T = [V - T\,(\delta V/\delta T)_p]\,(\delta p/\delta V)_T. \tag{22}$$

Druckabhängigkeit der Enthalpie:

$$(\delta H/\delta p)_T = V - T\,(\delta V/\delta T)_p. \tag{22a}$$

Volumabhängigkeit der spez. Wärme C_v:

$$(\delta C_v)/\delta V)_T = T\,(\delta^2 p/\delta T^2)_V. \tag{23}$$

Druckabhängigkeit der spez. Wärme C_v:

$$(\delta C_v/\delta p)_T = T\,(\delta^2 p/\delta T^2)_V\,(\delta V/\delta p)_T. \tag{23a}$$

Volumabhängigkeit der spez. Wärme C_p:

$$(\delta C_p/\delta V)_T = -T\,(\delta^2 V/\delta T^2)_p\,(\delta p/\delta V)_T. \tag{24}$$

Druckabhängigkeit der spez. Wärme C_p:

$$(\delta C_p/\delta p)_T = -T\,(\delta^2 V/\delta T^2)_p. \tag{24a}$$

Differenz der spez. Wärmen:

$$C_p - C_v = T\,(\delta p/\delta T)_V\,(\delta V/\delta T)_p. \tag{25}$$

Außergewöhnlich einfach gestaltet sich die Berechnung sämtlicher Volumabhängigkeiten. In diesem Falle können nämlich alle notwendigen Integrationen ohne irgendwelche Vernachlässigungen durchgeführt werden. Wir wollen uns auf die Berechnung der Volumabhängigkeiten beschränken, denn kennt man diese, so können daraus sofort die Druckabhängigkeiten berechnet werden, da man ja zu jedem Volumen den zugehörigen Druck mittels Gl. (1) berechnen kann. Führen wir also

ie mittels der Gl. (21), (22), (23), (24), (25) angezeigten Operationen n Gl. (1) durch und integrieren hernach, wobei stets als untere ntegrationsgrenze $V = \infty$ zu nehmen ist (ausgenommen hiervon ist ur der Term der Entropie, wo wir als untere Integrationsgrenze das em idealen Gasgesetz bei der Temperatur T und dem Druck $p = 1$ Atm. ntsprechende Volumen $V_{p=1}^{\text{ideal}}$ zu nehmen haben, da ja bekanntlich als

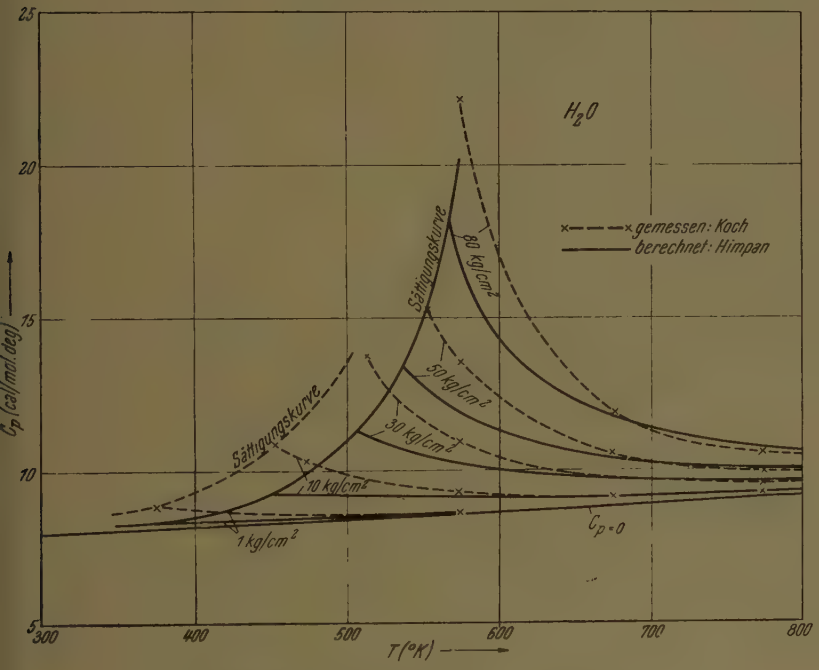


Abb. 3. Isobaren der spezifischen Wärme C_p des Wassers.

ormzustand der Entropie der ideale Gaszustand bei $p = 1$ Atm. zu elten hat), so findet man:

$$\left[S_V - S_{V\,p=1}^{\text{ideal}}\right]_T = \Delta S = R\left\{\ln(D/D^*) + \frac{a.\ln(BC^*/CB^*)}{RT^2(b-c)}\right\}, \tag{26}$$

$$[H_V - H_{V=\infty}]_T = \Delta H = RT\left\{\frac{d}{D} + \frac{2a.\ln(B/C)}{RT^2(b-c)} - \frac{aV}{RT^2BC}\right\}, \tag{27}$$

$$[C_v - C_{v=\infty}]_T = \Delta C_v = \frac{2a.\ln(C/B)}{T^2(b-c)}, \tag{28}$$

$$[C_p - C_{p=0}]_T = \Delta C_p =$$
$$= R\left\{\frac{2(BC/D) + (B+C) + a/RT^2}{\frac{(BC/D)^2}{a/RT^2} - (B+C)} + \frac{2a.\ln(C/B)}{RT^2(b-c)}\right\}, \tag{29}$$

$$[C_p - C_v]_T = R \left\{ \frac{\frac{(BC/D)^2}{a/RT^2} + 2(BC/D) + a/RT^2}{\frac{(BC/D)^2}{a/RT^2} - (B + C)} \right\}. \quad (30)$$

In den Gl. (26) bis (30) bedeuten B, C, D, B^*, C^*, D^* folgende Abkürzungen:

$$B = V - b, \quad (31)$$

$$C = V - c, \quad (32)$$

$$D = V - d, \quad (33)$$

$$B^* = V_{p=1}^{\text{ideal}} - b, \quad (34)$$

$$C^* = V_{p=1}^{\text{ideal}} - c, \quad (35)$$

$$D^* = V_{p=1}^{\text{ideal}} - d. \quad (36)$$

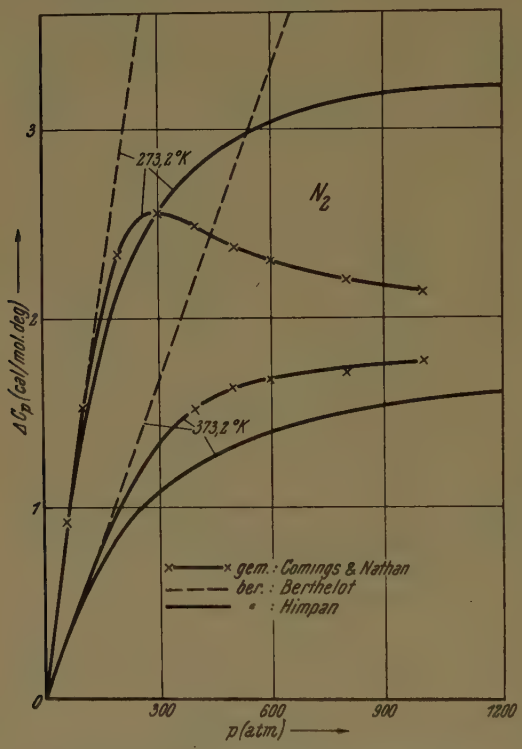


Abb. 4. Isothermen von ΔC_p des Stickstoffs als Funktion des Druckes.

Als Beispiel ist die Gl. (29) im Verein mit Gl. (19) zur Berechnung der spez. Wärme $C_p = C_{p=0} + \Delta C_p$ des Wassers benützt und mit den Messungen von *W. Koch*[9] verglichen worden (vgl. Abb. 3). Man erkennt in dieser Abbildung eine gute qualitative und teilweise auch quantitative Übereinstimmung mit der Erfahrung, obwohl das hier untersuchte Gebiet bereits starke Abweichungen von C_p des realen Gaszustandes gegenüber $C_{p=0}$ des idealen Gaszustandes ergibt.

In Abb. 4 ist als weiteres Beispiel die Druckabhängigkeit von C_p des N_2 mittels Gl. (29) und Gl. (18) für zwei Isothermen berechnet und mit durchgeführten Messungen von *Comings* und *Nathan*[10] verglichen worden. Auch hier erkennt man eine bemerkenswerte Annäherung an die Erfahrung, während sich bei Berechnung von ΔC_p mittels der bekannten *Berthelot*schen Zustandsgleichung für höhere Drucke gewaltige Abweichungen gegenüber den Meßwerten ergeben.

[9] *E. Justi*, Spez. Wärme, Enthalpie . . ., S. 32, 1938.
[10] *E. W. Comings* und *H. F. Nathan*, Ind. Eng. Chem. **39**, 964 (1947).

In Abb. 5 haben wir noch die Differenz $C_p - C_v$ für CO_2 für einige Isothermen mittels der Gl. (30) und Gl. (20) in Abhängigkeit vom Druck

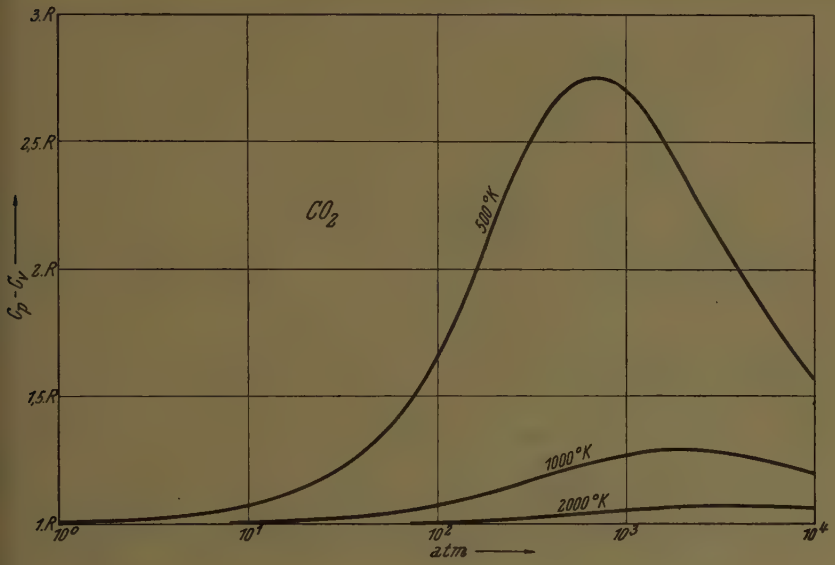


Abb. 5. Isothermen von C_p—C_v des Kohlendioxyds als Funktion des Druckes.

berechnet. Man erkennt in dieser Abbildung, wie nach Erreichen eines Maximalwertes bei weiterer Drucksteigerung die Größe $C_p - C_v$ wieder abnimmt, was auch im Einklang mit der Erfahrung steht.

Synthese des Hygrolins. Zur Stereochemie des Hygrins und Cuskhygrins.

Von

F. Galinovsky und **H. Zuber.**

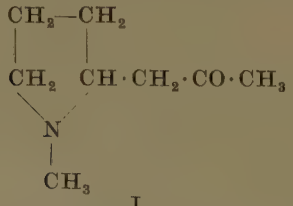
Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 10. Febr. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Febr. 1953.)

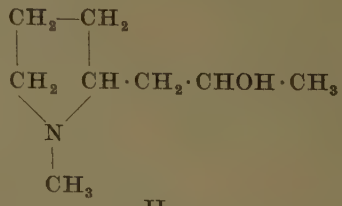
Bei der katalytischen Hydrierung des (—)-Hygrins, das durch Spaltung des synthetischen Hygrins mit Weinsäure erhalten wird, entsteht ein Gemisch der stereoisomeren Aminoalkohole (—)-Hygrolin und (—)-Pseudohygrolin. Daraus kann mit Hilfe des Chloroplatinates der Benzoylverbindung das (—)-Hygrolin, das mit dem Naturprodukt identisch ist, abgetrennt werden.

Das optisch aktive Hygrin racemisiert sich leicht in alkalischer Lösung, dagegen nicht in saurer Lösung. Das optisch inaktive Cuskhygrin stellt, da es bei der Reduktion zwei Aminoalkohole gibt, die Mesoform dar.

Von den Nebenbasen des Cocains sind das Hygrin (I) und das Cuskhygrin (IV) schon seit langer Zeit bekannt. *E. Späth* und *F. Kittel*[1] konnten 1943 aus den Mutterlaugen der Cocaindarstellung ein weiteres Nebenalkaloid isolieren, das sie Hygrolin nannten. Die Base schmolz bei 33 bis 34°, enthielt 2 H-Atome mehr als das Hygrin und war stark linksdrehend. Das Vorhandensein einer OH-Gruppe ergab sich aus der Bildung von Estern. Bei der Oxydation mit Chromsäure wurde optisch inaktives Hygrin erhalten. Damit war die Struktur des Hygrolins entsprechend der Formel II sichergestellt.



I



II

[1] Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 942 (1943).

Im Besitze einer einfachen Methode zur Darstellung des Hygrins[2] versuchten wir daraus durch Reduktion der Ketogruppe das Hygrolin zu synthetisieren. Wir stellten das Hygrin aus dem durch Reduktion des N-Methyl-α-pyrrolidons mit $LiAlH_4$ erhaltenen Aminoaldehyd nicht durch Kondensation mit Acetondicarbonsäure, wie früher beschrieben[2], wobei sich neben Hygrin noch Cuskhygrin bildet, sondern mit Acetessigsäure her und erhielten das Hygrin so in zirka 60%iger Ausbeute. Da bei der Reduktion der CO-Gruppe des Hygrins ein zweites Asymmetriezentrum entsteht, war bei der Reduktion der racem. Base die Bildung zweier Racemate zu erwarten, das des Hygrolins und einer diastereomeren Base, die wir Pseudohygrolin nennen wollen. Da sich das Hygrin mit Weinsäure ausgezeichnet spalten läßt, die Spaltung racem. Aminoalkohole oft aber weit schwerer gelingt, war es vorteilhaft, von optisch aktivem Hygrin auszugehen, aus dem dann ein Gemisch von optisch aktivem Hygrolin und Pseudohygrolin entstehen mußte. Bei der Spaltung des synthetischen Hygrins mit d-Weinsäure wurde ein in Methanol schwerlösliches Bitartrat vom Schmp. 129° und ein leichtlösliches, kristallwasserhaltiges vom Schmp. 69° erhalten. Es zeigte sich, daß das höherschmelzende Salz das Bitartrat des (+)-Hygrins, das niedrigschmelzende also das des (—)-Hygrins ist. Das (—)-Hygrolin erhielten wir zusammen mit (—)-Pseudohygrolin bei der Reduktion des (—)-Hygrins aus dem Bitartrat vom Schmp. 69°. Wir führten die Reduktion der CO-Gruppe zur OH-Gruppe mit Wasserstoff bei Anwesenheit von PtO_2 als Katalysator aber nicht mit der in Freiheit gesetzten Base durch, sondern verwendeten dazu die wäßrige Lösung des Bitartrats. In dieser schwach sauren Lösung bleibt die optische Aktivität des Hygrins völlig erhalten, während sich, worauf wir später noch zurückkommen, die freie Base in wäßriger Lösung bald racemisiert.

Die Trennung der beiden diastereomeren Aminoalkohole Hygrolin und Pseudohygrolin erwies sich als ziemlich schwierig, da beide Basen leicht lösliche und wenig charakteristische Salze bilden. Zum Erfolg führte schließlich folgender Weg. Das Gemisch der Pikrate beider Verbindungen wurde, da das Hygrolinpikrat in Äther etwas leichter löslich ist als das Pikrat des Pseudohygrolins, mit Äther im Soxhletapparat extrahiert. Das Hygrolinpikrat reicherte sich in der Ätherlösung an; damit war eine grobe Trennung erzielt. Die weitere Reinigung gelang durch Überführen der aus dem in Äther leichter löslichen Pikrat erhaltenen Base in die Benzoylverbindung, Fällen mit Platinchlorwasserstoffsäure und mehrmaliges Umlösen des Chloroplatinates des Esters bis zur Konstanz des Schmelzpunktes. Aus dem Chloroplatinat wurde nach der Verseifung das fast schon reine Hygrolin erhalten, das nach dem Umlösen aus Petroläther bei 34° schmolz und in Wasser die spezif. Drehung von — 84°

[2] *F. Galinovsky, A. Wagner* und *R. Weiser*, Mh. Chem. **82**, 551 (1951).

besaß. Das natürliche Hygrolin zeigte den gleichen Schmp. und die gleiche Drehung. Der Mischschmp. beider Verbindungen lag ebenfalls bei 34°. Auch die 3,5-Dinitrobenzoylverbindungen waren identisch. Die von *Späth* und *Kittel* gefundene Konstitution des Hygrolins konnte damit durch die Synthese bestätigt werden.

Zur Darstellung des Pseudohygrolins, das bei der beschriebenen Reduktion in geringerer Menge als das Hygrolin entstand, wurde die aus den Mutterlaugen des Chloroplatinates nach der Verseifung zurückgewonnene Base in das Pikrat übergeführt und dieses mit dem bei der Soxhletextraktion erhaltenen, in Äther schwerer löslichen Pikrat zusammen mehrmals bis zum konstanten Schmp. von 78° umgelöst. Das in Freiheit gesetzte (—)-Pseudohygrolin kristallisierte nicht und zeigte in Wasser eine spezif. Drehung von — 113°.

In analoger Weise wurden das (+)-Pseudohygrolin und das (+)-Hygrolin bei der Reduktion des (+)-Hygrins aus dem Bitartrat vom Schmp. 129° erhalten. Die Reindarstellung des (+)-Pseudohygrolins erfolgte durch fraktionierte Fällung des Basengemisches in ätherischer Lösung mit Pikrinsäure, wobei die zuerst erhaltene Fällung nochmals umgelöst wurde. Aus dem in Äther leichterlöslichen Pikrat wurde dann wie oben das reine (+)-Hygrolin dargestellt, das einen Schmp. von 34° und ein $[\alpha]_D$ von + 84° besaß. Das racem. Hygrolin, aus gleichen Teilen der Antipoden dargestellt, schmolz bei 24 bis 25°.

Wie schon erwähnt wurde, erhielten *Späth* und *Kittel*[1] bei der Oxydation des natürlichen Hygrolins mit Chromsäure inaktives Hygrin. Sie nahmen an, daß das wohl zunächst entstandene optisch aktive Hygrin schon unter den milden Bedingungen der Reaktion und der Aufarbeitung racemisiert wird. Das natürliche, aus Cocablättern gewonnene Hygrin wurde von *C. Liebermann* als schwach optisch aktiv beschrieben. Er gab eine spezif. Drehung von $[\alpha]_D = -3{,}78°$ an[3], in einer späteren Arbeit[4] jedoch nur — 1,3°. Diese kleinen und schwankenden Werte sind nach *Späth* und *Kittel* mit einer Verunreinigung des Hygrins durch geringe Mengen einer stark drehenden Substanz — vielleicht Hygrolin — zu erklären. Sie untersuchten auch das Oxim der natürlichen Base in alkohol. Lösung und fanden es inaktiv.

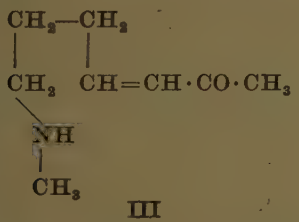
Wir konnten nun, wie oben beschrieben wurde, das synthetische Hygrin über die Bitartrate in die optischen Antipoden spalten und haben uns auch mit der Frage der Racemisierung beschäftigt. Wir setzten aus dem Bitartrat vom Schmp. 69° die Base vorsichtig unter Vermeidung höherer Temperaturen und stärker alkalischer Lösungen in Freiheit. Das erhaltene Hygrin war optisch aktiv und wies in Äthanol eine spezif

[3] *C. Liebermann* und *O. Kühling*, Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 407 (1891).
[4] *C. Liebermann* und *G. Cybulski*, ibid. **28**, 578 (1895).

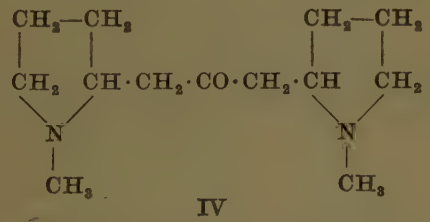
Drehung von — 57° auf. Die Lösung zeigte Autoracemisierung, die halbe Drehung war bei 16° nach 18 Stdn. erreicht. Bei einem weiteren Versuch mit (+)-Hygrin wurde bei 22° in Äthanol die halbe Drehung nach 10 Stdn. gemessen, in Wasser war das Hygrin bei 22° schon nach 30 Min. racemisiert. Die schwach sauren Bitartratlösungen zeigten keine Drehungsänderung, auch nicht nach dem Erhitzen, bei Zusatz von Natronlauge tritt dagegen im alkalischen Gebiet Drehungsabfall bis zum konstanten Wert der Weinsäure ein, wobei oberhalb von pH 7 die Geschwindigkeit der Racemisierung mit dem pH-Wert stark ansteigt.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß optisch reines Hygrin beim Ausschütteln aus der wäßrigen Lösung wegen der großen Racemisierungsgeschwindigkeit überhaupt nicht erhalten werden kann und daß die von *Späth* und *Kittel*[1] aus ihren Versuchen gezogene Schlußfolgerung, daß das aus Cocablättern bei normaler Aufarbeitung gewonnene Hygrin, sofern es in der Pflanze optisch aktiv vorkommt, racemisiert zu erwarten sei, völlig zutreffend ist. Es ist übrigens wohl eher anzunehmen, daß das Hygrin in der Pflanze, im schwach sauren Milieu des Zellsaftes, optisch aktiv vorliegt.

Was nun die Frage nach dem Mechanismus der Racemisierung des Hygrins anlangt, so kann angenommen werden, daß die erste Stufe der sterischen Umwandlung eine Enolisierung darstellt. Die Enolform des Hygrins, die noch ein asymmetrisches C-Atom enthält, kann dann durch Wasserstoffverschiebung und Verschiebung der Doppelbindung mit gleichzeitiger Sprengung des Ringes in eine symmetrische Zwischenform (For-



III



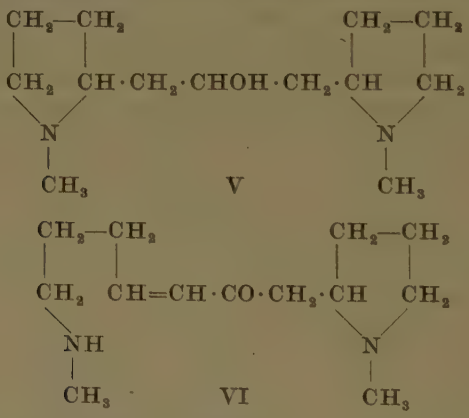
IV

mel III) übergehen, aus der sich in gleicher Weise (+)- und (—)-Hygrin zurückbilden können. Wir verweisen im einzelnen auf eine weitere Arbeit[5], die sich mit der Racemisierung der Granatapfelbaumalkaloide Isopelletierin und Methylisopelletierin beschäftigt, bei welchen analoge Verhältnisse vorliegen.

Auch ein weiteres Nebenalkaloid des Cocains, das Cuskhygrin (IV), ist in sterischer Hinsicht recht interessant. Die aus dem Naturprodukt gewonnene Base ist inaktiv[6]. Bei allen in den letzten Jahren durchge-

[5] *F. Galinovsky, G. Bianchetti* und *O. Vogl*, Mh. Chem. 84, im Druck.
[6] *K. Hess* und *H. Fink*, Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 781 (1920).

führten Synthesen des Cuskhygrins[7] wurde immer eine Verbindung erhalten, die nach dem Schmp. und Mischschmp. der Salze mit dem natürlichen Cuskhygrin identisch war. Das Cuskhygrin besitzt zwei gleichartige asymmetrische C-Atome, es ist also eine Meso- und eine Racemform möglich. Die Frage, in welcher Form das natürliche und damit auch das synthetische Cuskhygrin vorliegt, haben schon *Hess* und *Bappert*[8] bearbeitet, ohne damals — vor 28 Jahren — völlige Klarheit über die Struktur des Cuskhygrins zu haben. Daher konnten sie aus ihren Versuchsergebnissen noch nicht die richtigen Schlüsse ziehen. Es wurden nämlich bei der Reduktion des Cuskhygrins mit Natrium und Alkohol zwei Verbindungen erhalten. Da die Struktur IV für das Cuskhygrin vor allem auch durch die Synthesen völlig gesichert ist, besitzt das Reduktionsprodukt die Formel V. Dieser Aminoalkohol kann nun in Form eines Racemats und zweier Mesoformen — das mittlere C-Atom ist dann pseudo-asymmetrisch — vorkommen. Wenn nun das Cuskhygrin ein Racemat darstellt, kann bei der Reduktion wieder nur ein Racemat entstehen, wenn es die Mesoform ist, werden dabei zwei Mesoformen gebildet. Nach dem Ergebnis von *Hess* und *Bappert*[8], die bei der Reduktion zwei Verbindungen erhielten, ist also das Cuskhygrin die Mesoform.



Das Cuskhygrin erleidet in alkalischer Lösung, wie schon *Hess* und *Fink*[6] gefunden haben, Spaltung unter Bildung von Hygrin, ein Ergebnis, das wir bestätigen können. Diese Spaltung könnte über ein ungesättigtes Aminoketon der Formel VI verlaufen[9]. Eine Verbindung von dieser

[7] *Lazurevskii*, Sbornik Rabot Khim. **15**, 43 (1939); *E. Späth* und *H. Tuppy*, Mh. Chem. **79**, 119 (1948); *H. Rapaport* und *E. Jorgensen*, J. Org. Chem. **14**, 664 (1949); *E. Anet*, *G. K. Hughes* und *E. Ritchie*, Nature **163**, 289 (1949); *F. Galinovsky*, *A. Wagner* und *R. Weiser*, Mh. Chem. **82**, 551 (1951).

[8] *K. Hess* und *R. Bappert*, Ann. Chem. **441**, 137 (1925).

[9] *H. Wieland* und *O. Dragendorff*, Ann. Chem. **473**, 83 (1929).

Struktur kann nun auch bei sterischen Umwandlungen des Cuskhygrins eine Rolle spielen. Wenn man annimmt, daß das Hygrin in der Natur optisch aktiv vorkommt, so kann man wohl das gleiche beim Cuskhygrin erwarten. Dieses würde sich in analoger Weise wie das Hygrin bei der Aufarbeitung, bzw. beim Stehen seiner alkalischen Lösung über eine Zwischenform VI in die Racem- oder die Mesoform umwandeln. Es ist dabei anzunehmen, daß sich ein Gleichgewicht zwischen Racem- und Mesoform einstellt, das, wenn das Cuskhygrin hauptsächlich aus der Mesoform besteht, eben stark auf Seite der Mesoform liegt. Deren größere Stabilität ist wie in anderen ähnlichen Fällen[10] damit zu erklären, daß sie gegenüber der Racemform energetisch begünstigt ist.

Wir haben nun auf Grund dieser aus dem Studium der Racemisierung des Hygrins resultierenden Überlegungen nochmals experimentell die Frage geprüft, ob und wieweit in quantitativer Beziehung das Cuskhygrin die Mesoform darstellt. Es war dazu notwendig, die Base in *saurer* Lösung zu reduzieren, da in alkalischer Lösung (z. B. bei der Reduktion mit Na und Alkohol) sterische Umwandlungen möglich schienen. Zuerst wurde versucht, mit einer optisch aktiven Säure ein kristallisiertes Salz zu erhalten, um für den Fall, daß das Cuskhygrin wenigstens zum Teil als Racemform vorliegt, eventuell letztere in die Antipoden zu spalten. Als geeignet erwies sich die d-Dibenzoylweinsäure. Das Cuskhygrin gab mit ihr *in 96%iger Ausbeute* ein kristallisiertes schwerlösliches Salz vom Schmp. 167°, das nach allen Eigenschaften das Bi-dibenzoyltartrat der *Mesoform* des Alkaloids ist. Beim Fällen des Pikrats aus der alkohol. Lösung des Salzes wurde das bekannte Cuskhygrin-dipikrat vom Zersp. 211° rein erhalten. Aus den Mutterlaugen nach der Fällung des Dibenzoyltartrates wurden durch Fällung mit Pikrinsäure noch weitere geringe Mengen dieses Pikrates erhalten, so daß die Gesamtausbeute an Salzen der Mesoform 97% d. Th. entspricht. Die Reduktion der Base wurde nun so durchgeführt, daß die wäßr.-alkohol. Lösung des Bitartrats vom Schmp. 167° mit PtO_2 als Katalysator hydriert wurde. Es erwies sich eindeutig, daß aus dem einheitlichen Aminoketon bei der Reduktion ein Gemisch von Aminoalkoholen entsteht. Diese Ergebnisse beweisen endgültig, daß das Cuskhygrin praktisch die Mesoform darstellt.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Hygrins.

4,0 g N-Methyl-α-pyrrolidon, das destilliert und über P_2O_5 aufbewahrt worden war, wurden in 80 ml absol. Äther gelöst, unter Schütteln eine Lösung von 0,52 g $LiAlH_4$ (90%ig) in absol. Äther langsam zugesetzt und nach Be-

[10] Siehe dazu *K. Freudenberg*, Stereochemie, S. 870ff. Wien: Verlag Deuticke (1933).

endigung der Zugabe die Ätherlösung 1 Std. zum gelinden Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde unter Eiskühlung eine Acetessigsäurelösung zugesetzt, die aus 10 g Acetessigester (2 Mole) mit 300 ml $2^1/_2$%iger KOH bereitet und 24 Stdn. bei Zimmertemp. stehen gelassen worden war. Die Lösung wurde nun mit 0,1 n HCl auf pH 7 gebracht und 40 Stdn. stehen gelassen. Danach wurde mit HCl angesäuert, im Vak. auf zirka 60 ml eingeengt, mit Äther extrahiert, um Reste des Ausgangsmaterials zu entfernen, dann stark alkalisch gemacht und wieder mit Äther erschöpfend ausgezogen. Die Ätherlösung hinterließ 3,35 g schwach gelbliches Öl, das bei 10 Torr bei einer Luftbadtemp. von 80 bis 90° (Kugelrohr) farblos überging. Die Ausbeute an reinem Hygrin betrug 3,26 g, d. s. 57,2% d. Th., bezogen auf das N-Methyl-α-pyrrolidon.

Spaltung des racem. Hygrins.

1,04 g frisch destill. Hygrin wurden in 5 ml Methanol gelöst und mit 1,1 g (1 Mol) d-Weinsäure versetzt, die in 10 ml Methanol gelöst war. Nach einiger Zeit fiel beim Stehen im Eisschrank ein grobkristallines, an der Kolbenwand haftendes Salz aus (1 g), das zuerst bei 125° schmolz. Nach Umlösen aus Methanol lag der Schmp. dann konstant bei 129 bis 130°. Wie sich zeigte, war dieses Salz das d-Bitartrat des (+)-Hygrins.

$C_{12}H_{21}O_7N$. Ber. C 49,47, H 7, 27, N 4,81.
Gef. C 49,37, H 7,20, N 5,04.

Drehung: $\alpha_D^{18} = +1{,}03°$ (Wasser, $c = 3{,}59$, 1-dm-Rohr); $[\alpha]_D^{18} = +28{,}7°$.

Beim Einengen der Mutterlauge wurden noch geringe Mengen des (+)-Hygrin-bitartrats erhalten. Nach starkem Einengen auf wenige ml kristallisierte dann aus dem etwas wäßr. Methylalkohol (zweckmäßig setzt man die 2 Mol. Kristallwasser des zu erwartenden Bitartrats entsprechende Menge Wasser zu) das diastereomere Bitartrat in schönen Nadeln aus. Nach dem Umlösen aus wenig Methanol schmolz es im Vak.-Röhrchen bei 69°. Es war das d-Bitartrat des (—)-Hygrins. Die lufttrockene Verbindung enthält 2 Mol. Kristallwasser, die bei mStehen im Vakuumexsiccator über H_2SO_4 langsam, rascher beim Trocknen in der Trockenpistole über P_2O_5 bei 60° im Ölvak. abgegeben werden. Das wasserfreie Salz schmolz bei 130° (Vak.-Röhrchen). Beim Stehen an der Luft werden die beiden Mol. Kristallwasser langsam wieder aufgenommen.

$C_{12}H_{21}O_7N \cdot 2\,H_2O$. Ber. N 4,28. Gef. N 4,46.

Drehung: $\alpha_D^{18} = -0{,}22°$ [Wasser, $c = 12{,}26$ (kristallwasserhalt. Sbst.), 1-dm-Rohr]; $[\alpha]_D^{18} = -1{,}8°$.

Die Spaltung des Hygrins wurde auch mit l-Weinsäure durchgeführt. Die l-Bitartrate entsprachen in ihren Eigenschaften völlig den Antipoden.

Reduktion des Hygrins.

4,96 g (—)-Hygrin-d-bitartrat wurden in 25 ml Wasser gelöst und mit aus 0,5 g PtO_2 hergestelltem Pt bei Zimmertemp. in H_2-Atmosphäre geschüttelt. In 4 Stdn. wurden 412 ml H_2 aufgenommen. Die 1 Mol H_2 entsprechende Menge (20°, 751 Torr) = 369 ml. (Der Mehrverbrauch an Wasserstoff, der bei den Reduktionen des Hygrins in weinsaurer Lösung beobachtet wurde, kann, da eine weitergehende Reduktion der CO-Gruppe des Hygrins zur CH_2-Gruppe unter den angegebenen Bedingungen nicht eintrat, mit einer teil-

weisen Reduktion der Weinsäure selbst erklärt werden.) Nach dem Abfiltrieren des Pt wurde die eingeengte Lösung stark alkalisch gemacht und mit Äther im Extraktor erschöpfend ausgezogen. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterblieben 2,13 g (theor. 2,17 g) eines schwach gelblichen Öles, das im Wasserstrahlvak. bei 85 bis 95° Luftbadtemp. überging und nach dem Destillieren farblos war.

Trennung des Hygrolins und Pseudohygrolins. Darstellung von reinem (—)-Hygrolin und (—)-Pseudohygrolin.

Zu der Lösung von 2,30 g des Gemisches von (—)-Hygrolin und (—)-Pseudohygrolin, wie es aus dem (—)-Hygrin aus dem d-Bitartrat vom Schmp. 69° erhalten worden war, in 50 ml Äther wurden 3,68 g Pikrinsäure, die in 200 ml Äther unter Erwärmen gelöst waren, zugegeben. Es schied sich sofort ein Öl ab, das bald zu kristallisieren begann und innerhalb von 2 Stdn. vollständig kristallisierte. Es wurden so 5,0 g eines Pikratgemisches vom Schmp. 72 bis 76° erhalten, 0,9 g Pikrat blieben in Lösung. Das ausgefallene kristallisierte Pikrat wurde nun im Soxhlet mit Äther extrahiert. Nach 1 Std. wurde ein neuer Kolben vorgelegt und die ätherische Lösung eingedampft. 1 g gelbe Kristalle blieben zurück (Fraktion 1). Nach einer weiteren Stunde wurde die 2. Fraktion abgetrennt (0,5 g) und nach weiteren $1^1/_2$ Stdn. die dritte (0,6 g). Wir extrahierten noch 8 Stdn., wobei sich schon während der Extraktion im Kolben Kristalle abschieden (4. Fraktion = 2,3 g). Die Ätherlösung nach dem Abfiltrieren der 4. Fraktion hinterließ 0,6 g eines Öls, das bald kristallisierte (Fraktion 5). Die Fraktionen 1, 2, 3 und 5, in denen das (—)-Hygrolin angereichert war, wurden mit den aus der 1. Ätherlösung gewonnenen 0,9 g Pikrat vereinigt, zuerst sauer mit Äther extrahiert, um die Pikrinsäure zu entfernen, und dann alkalisch, wodurch 1,3 g Extrakt erhalten wurde, der noch bei 12 Torr destilliert wurde.

Chloroplatinat des Benzoylhygrolins: Die aus dem obigen Pikratgemisch dargestellte Base wurde, wie in der Arbeit von *Späth* und *Kittel*[1] beschrieben, benzoyliert. 1,20 g davon wurden in 6 ml reinstem Pyridin gelöst und mit 2,5 ml Benzoylchlorid 12 Stdn. stehen gelassen. Dann wurde mit Äther verdünnt, 2mal mit 5%iger wäßr. NaOH ausgeschüttelt und die Base schließlich mit 2%iger HCl ausgezogen. Die salzsaure Lösung wurde mit K_2CO_3 alkalisch gemacht und sofort mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherrückstand wog 1,73 g (86% d. Th.) und ging bei 0,1 Torr bei 120 bis 130° Luftbadtemp. als Öl über.

Das benzoylierte Basengemisch wurde in 2%iger HCl gelöst und mit Platinchlorwasserstoffsäure tropfenweise versetzt, bis die Fällung beendet war. Das zuerst ölig abgeschiedene Chloroplatinat kristallisierte beim Stehen bald und wog dann 3,16 g. Der Schmp. lag bei 112 bis 120°. Nach 8maligem Umlösen aus Wasser-Alkohol lag der Vak.-Schmp. der schwach orangegelb gefärbten Kristalle bei 143° (Zers., Sintern bei 138°). Der gegenüber dem von *Späth* und *Kittel*[1] für dieses Chloroplatinat angegebenen Zersp. von 150 bis 152° etwas zu tiefe Schmp. läßt sich vielleicht mit einer durch das oftmalige Umlösen hervorgerufenen anderen Zusammensetzung des Komplexsalzes (teilweise Hydrolyse) erklären. Dafür sprechen der bei der Analyse erhaltene etwas zu hohe Pt-Wert und der Umstand, daß bei dem oftmaligen Umlösen das Salz sich deutlich lichter färbte.

(—)-Hygrolin: 1 g des gereinigten Chloroplatinates wurde unter Erhitzen in 30 ml 2 n HCl gelöst und die Lösung 3 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt, dann erkalten gelassen, mit konz. KOH stark alkalisch gemacht (Abscheidung von K_2PtCl_6) und mit Äther erschöpfend ausgezogen. Der Äther-

rückstand (0,31 g) destillierte im Wasserstrahlvak. bei 85 bis 95° Luftbadtemp. als leichtflüssiges Öl, das schon bei Zimmertemp. kristallisierte. Beim Umlösen aus tiefsiedendem Petroläther kristallisierte es in schönen Nadeln vom Schmp. 34 bis 35°, der bei weiterem Umlösen konstant blieb. Der Mischschmp. mit natürlichem Hygrolin lag bei der gleichen Temp.

Drehung: $\alpha_D^{17} = -1{,}80°$ (Wasser, $c = 2{,}14$, 1-dm-Rohr); $[\alpha]_D^{17} = -84{,}1°$.

Für natürliches Hygrolin vom Schmp. 34° fanden wir bei etwa gleicher Konzentration der Lösung dieselbe Drehung.

3,5-Dinitrobenzoyl-hygrolin: Die Verbindung wurde nach den Angaben von *Späth* und *Kittel* hergestellt. Sie schmolz im Vak.-Röhrchen bei 75°. Der Mischschmp. mit dem gleichen Derivat des natürl. Hygrolins ergab keine Depression.

(—)-Pseudohygrolin: Die Mutterlaugen des Benzoyl-(—)-hygrolin-chloroplatinats wurden im Vak. eingedampft und aus dem zurückbleibenden dunkelgefärbten Öl, wie beim Hygrolin beschrieben, die Base in Freiheit gesetzt. Es wurden aus 1,6 g Rückstand 0,35 g noch unreines (—)-Pseudohygrolin erhalten, das in Äther gelöst und mit der ber. Menge Pikrinsäure in Äther versetzt wurde (0,56 g). Nach einigem Kratzen mit dem Glasstab kristallisierten 0,55 g Pikrat in kleinen Nadeln, Schmp. 73 bis 75°. Es wurde in etwas Aceton gelöst, kristallisierte nach Zusatz von Äther sofort wieder aus und schmolz dann konstant bei 78°.

$C_8H_{17}ON \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. C 45,15, H 5,41. Gef. C 45,02, H 5,41.

Die 4. Fraktion der Extraktion im Soxhlet (s. S. 805, 2,3 g) wurde 2mal aus Aceton-Äther umgelöst, wobei ein Schmp. von 78° erreicht wurde. Daraus wurde gemeinsam mit dem aus den Chloroplatinatmutterlaugen gewonnenen Pikrat in üblicher Weise das (—)-Pseudohygrolin dargestellt. Es destillierte wie das Hygrolin bei 10 Torr und 80 bis 90° Luftbadtemp. Es kristallisierte nicht, auch nicht im CO_2-Schnee. Die Base zeigt einen dem Hygrolin ähnlichen Geruch.

Drehung: $\alpha_D^{24} = -4{,}38°$ (Wasser, $c = 7{,}7$, 0,5-dm-Rohr); $[\alpha]_D^{24} = -113{,}7°$.

Darstellung von (+)-Pseudohygrolin und (+)-Hygrolin.

(+)-Pseudohygrolin: Ein Gemisch von (+)-Pseudohygrolin und (+)-Hygrolin wurde durch katalytische Hydrierung des (+)-Hygrins, das im d-Bitartrat vom Schmp. 129° vorliegt, erhalten. Die Reduktion wurde wie beim diastereomeren Bitartrat durchgeführt. 5,78 g Salz nahmen, in 40 ml Wasser gelöst, mit 0,5 g PtO_2 als Katalysator in 4 Stdn. 513 ml H_2 auf (ber. Vol. für 16° und 742 Torr: 483 ml). Bei der Aufarbeitung wurden 2,6 g des Basengemisches erhalten (ber. 2,84 g). Es wurde in 50 ml Äther gelöst und 2,1 g Pikrinsäure (die Hälfte der ber. Menge), in 150 ml Äther gelöst, zugegeben. Das ausgefallene Pikrat kristallisierte nach einigen Min. und wog 2,90 g. Der Schmp. lag bei 73 bis 75°. Durch Umlösen aus Aceton-Äther wurden 1,9 g Kristallisat vom Schmp. 78° erhalten.

$C_8H_{17}ON \cdot C_6H_3O_7N_3$. Ber. N 15,04. Gef. N 15,08.

Das (+)-Pseudohygrolin wurde aus dem Pikrat in Freiheit gesetzt und destilliert (80 bis 90° Luftbadtemp., 10 Torr).

Drehung: $\alpha_D^{25} = +1{,}80°$ (Wasser, $c = 3{,}15$, 0,5-dm-Rohr); $[\alpha]_D^{25} = +114{,}3°$.

(+)-*Hygrolin:* Die ätherische Lösung des Basengemisches wurde nach der Fällung der 1. Pikratfraktion noch mit der ätherischen Lösung der zur vollständigen Fällung notwendigen Pikrinsäuremenge (2,1 g) versetzt und das nach dem Abdampfen des Äthers erhaltene Pikrat, wie oben beschrieben, im Soxhlet wieder mit Äther extrahiert. Aus dem in Äther leichter löslichen Anteil wurde weiter wie oben die Base in Freiheit gesetzt, benzoyliert und die Benzoylverbindung in das Chloroplatinat verwandelt. Durch mehrmaliges Umlösen des Salzes und entsprechende Weiterverarbeitung wurde das reine (+)-Hygrolin dargestellt, das nach dem Umlösen aus Petroläther bei 34° schmolz.

Drehung: $\alpha_D^{17} = +1{,}70°$ (Wasser, $c = 2{,}02$, 1-dm-Rohr); $[\alpha]_D^{17} = +84{,}1°$.

Das Racemat des Hygrolins, aus gleichen Teilen der beiden Antipoden hergestellt, schmolz bei 24 bis 25°.

Racemisierungsversuche mit Hygrin.

Zu den Racemisierungsversuchen wurden optisch aktives Hygrin und das (+)-Hygrin-d-bitartrat verwendet.

Optisch aktives Hygrin: 0,5 g Hygrin-d-bitartrat vom Schmp. 69° wurden in 5 ml Wasser gelöst, mit Äther überschichtet, mit kalter gesättigter Na_2CO_3-Lösung alkalisch gemacht und sofort 3mal mit je 15 ml Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde 1 Std. mit geglühtem Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und zwei Drittel des Äthers im Vak. in der Kälte abgedampft. Darauf wurde nochmals mit Na_2SO_4 getrocknet und von dem nach der Entfernung des Äthers im Vak. zurückbleibenden Öl die opt. Aktivität bestimmt. In einem 1-ml-Meßkolben wurden 0,0437 g der Base eingewogen und in absol. Alkohol (über CaO absolutiert) von 16° gelöst. Die 1. Messung wurde 2 Stdn., nachdem die Base in Freiheit gesetzt worden war, ausgeführt.

Drehung: $\alpha_D^{16} = -1{,}25$ (0,5-dm-Rohr); $[\alpha]_D^{16} = -57{,}20°$.

Nach 2 Stdn. betrug die spezif. Drehung — 52,6°, nach 7 Stdn. — 41,1° und nach 19 Stdn. — 27,5°.

Bei einem 2. Versuch mit (+)-Hygrin wurde bei einer Temp. von 22° in absol. Alkohol eine Anfangsdrehung von $[\alpha]_D^{22} = +45{,}02°$ erhalten. Der Wert war nach 10 Stdn. auf die Hälfte abgesunken.

In Wasser war die Racemisierungsgeschwindigkeit des (+)-Hygrins noch weit größer. Es wurde ein Anfangswert von $[\alpha]_D^{22} = +17{,}6°$ ($\alpha_D^{22} = +0{,}45°$, $c = 2{,}55$, 1-dm-Rohr) gemessen. Von der Auflösung der Base in Wasser bis zur Messung waren 10 Min. vergangen. Nach 30 Min. konnte keine opt. Aktivität mehr beobachtet werden. Die Lösung hatte pH 10[11].

Über den *Drehungsabfall der (+)-Hygrin-d-bitartratlösungen bei verschiedenen pH-Werten* (durch Zusatz von NaOH hergestellt) unterrichtet die nachfolgende Tabelle.

c	pH[11]	Temp. °C	$[\alpha]_D$	Halbwertszeit[12]	Enddrehung
6,14	6	21	33,8°	—	33,8° (25 Stdn.)
6,16	7,1	20	34,0°	5 Stdn.	20,4° (24 Stdn.)
6,13	7,5	21	33,6°	$1^1/_2$ Stdn.	20,8° ($5^1/_2$ Stdn.)
6,13	8,6	20	32,6°	10 Min.	21,2° (1 Std.)

[11] Die pH-Werte wurden mit Spezial-Indikatorpapier *Merck* bestimmt.
[12] Die Zeit, in welcher der halbe Drehungsabfall erreicht wurde.

Die wäßr. Lösung des Hygrinbitartrats selbst (pH 4) zeigte auch nach 1stünd. Erhitzen unter Rückfluß keine Drehungsänderung.

Versuche mit Cuskhygrin.

Cuskhygrin-d-bi-dibenzoyltartrat: 1,4 g frisch destilliertes synthetisches Cuskhygrin wurden in 5 ml Aceton gelöst und mit der Lösung von 4,7 g d-Dibenzoylweinsäure vom Schmp. 89° in 20 ml Aceton versetzt. Es schied sich sofort ein Öl ab, das nach Kühlen und Kratzen mit dem Glasstab kristallisierte. (Bei langsamem Zusatz der Säure gelingt es auch, sofortige Kristallisation zu erreichen). Nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator über H_2SO_4 wurden 5,63 g vom Schmp. 166° (u. Zers.) erhalten. Nach dem Umlösen aus Wasser lag der Schmp. bei 167°.

$C_{13}H_{24}ON_2 \cdot 2\,C_{18}H_{14}O_8$. Ber. C 62,54, H 5,57.
Gef. C 62,59, H 5,66.

Die Mutterlauge wurde auf etwa ein Drittel des Anfangsvolumens eingeengt. Da keine weitere Kristallisation erfolgte, wurde die Lösung mit alkohol. Pikrinsäure versetzt und noch 0,035 g Pikrat vom Schmp. 210 bis 211° (Zers.) erhalten. Der Mischschmp. mit Cuskhygrindipikrat lag bei der gleichen Temp.

Die Ausbeute an Cuskhygrin-d-bi-dibenzoyltartrat betrug 96% d. Th., die an Pikrat 1%.

Pikratfällung aus dem Cuskhygrinsalz: 0,41 g des Dibenzoyltartrats wurden in der Hitze in 75 bis 80 ml Äthanol gelöst und mit der Lösung von 0,22 g Pikrinsäure in 7 ml Alkohol versetzt. Nach kurzer Zeit kristallisierten 0,28 g Pikrat, Schmp. 210 bis 211° (Zers.), aus der Mutterlauge noch 0,01 g vom gleichen Schmp. Ausbeute insgesamt 97% d. Th.

Hydrierung: 0,25 g des Dibenzoyltartrats wurden unter Erwärmen in 60 ml Alkohol gelöst und mit 0,2 g PtO_2 hydriert. In 18 Stdn. wurden 20 ml H_2 aufgenommen (ber. Menge für die Reduktion der CO- zur CHOH-Gruppe 6,8 ml, der Mehrverbrauch an H_2 ist auf Hydrierung der Benzolringe zurückzuführen). Die Lösung wurde eingedampft und aus dem Rückstand die Base in Freiheit gesetzt und destilliert. Sie ging bei 10 Torr bei 150 bis 160° Luftbadtemp. einheitlich über und wurde in Methanol mit einer Lösung von 0,13 g Pikrinsäure versetzt. Beim Abkühlen schied sich ein Öl ab, das nach einiger Zeit kristallisierte. 0,16 g Pikrat vom Schmp. 172 bis 176° wurden erhalten. Nach verlustreichem Umlösen aus Methanol stieg der Schmp. auf 182° (u. Zers.), bei mehrmaligem Umkristallisieren stieg er weiter langsam an. Auf die völlige Trennung des Gemisches der beiden Aminoalkohole, die mit kleinen Mengen schwer durchzuführen ist, wurde verzichtet.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn Dr. *G. Kainz* im Mikrolaboratorium des II. Chem. Institutes ausgeführt.

Über kernsubstituierte 2,4-Diamino-triazine-(1,3,5).

Von

Kurt Rehnelt.

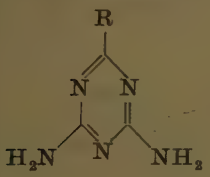
Aus dem Laboratorium des Klebstoffwerkes der Fa. Henkel & Cie. G. m. b. H., Düsseldorf.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 12. Juni 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 25. Juni 1953.)

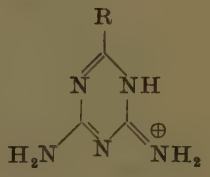
Es wurden kernsubstituierte 2,4-Diamino-triazine-(1,3,5) hergestellt. Die Substanzen gaben mit Thymolsulfonsäuren und Oxalsäure charakteristisch kristallisierende Salze. Die Unterschiede in den Titrationskurven einiger Triazine erklären sich durch die Annahme spezifischer mesomerer Formen.

Zur Charakteristik der 4,6-Diamino-2-*x*-triazine-(1,3,5) eignen sich wegen ihres guten Kristallisationsvermögens neben den Oxalaten auch die Salze der 2-Brom-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzolsulfonsäure-(6) und der 3-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzolsulfonsäure-(6). Sie fallen aus wäßriger Lösung bei den untersuchten Triazinen (I, II, III, V und IV) in großen Nadeln oder Platten an, welche jedoch besonders im sauren Bereich — ebenso wie die Alkalisalze[1] — thermolabil sind.

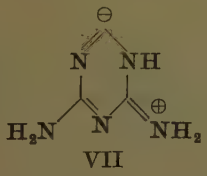


I—V

I R = —H
II R = —$CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$
III R = —$CH_2 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_3$
IV R = —C_6H_5
V R = —NH_2



VI



VII

[1] *A. Claus* und *E. Krause*, J. prakt. Chem. (2) **43**, 344 (1891).
[2] *M. Nencki*, Ber. dtsch. chem. Ges. **7**, 776, 1584 (1874); **9**, 228, 232,

Die über das R-acyl-biguanid[2] (R = Alkyl- oder Arylrest) dargestellten 1,3,5-Triazine bilden wahrscheinlich in den Salzen mit den Säuren Protonenaddukte der Formel $[(C_3H_4N_5R)H]^+$ (VI) analog dem Melamin[3].

Hierher gehören auch die Argentonitrataddukte der Triazine[4], die in gleicher Schreibweise dann $[(C_3H_4N_5R)Ag]^+ NO_3^-$ und $[(C_3H_4N_5R)Ag_2]^{++}$

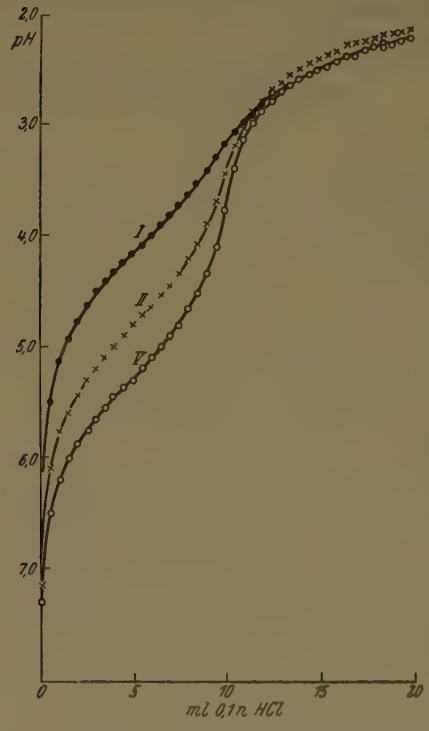


Abb. 1 a.

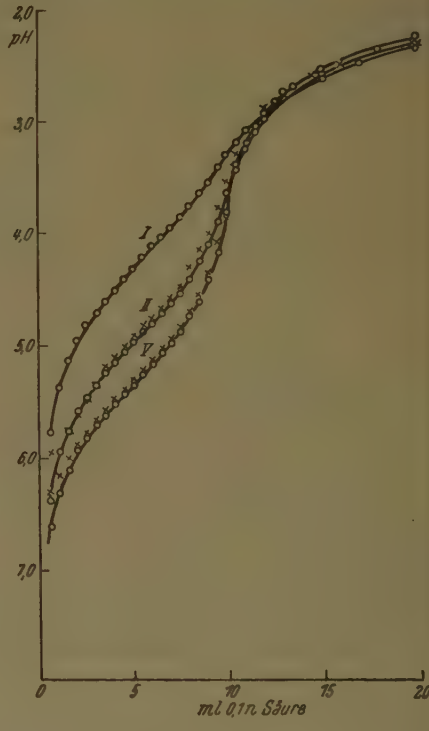


Abb. 1 b.

0,01 m Lösungen der Triazine I, II und V.
Meßpunkte in Abb. 1 b: o = Thymolsulfonsäure, × = Bromthymolsulfonsäure.

$2\,NO_3^-$ zu formulieren sind. Die Addukte mit Phenyltriazin[5] kann man als Komplexe der Form $[Ag(az)_2]NO_3$ auffassen (az = Triazin).

244 (1876). — *E. Bandrowski*, ibid. **9**, 240 (1876). — *W. Weith*, ibid. **9**, 458 (1876). — *C. Haaf*, J. prakt. Chem. (2) **43**, 75 (1891). — *E. Bamberger* und *W. Dieckmann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 534 (1892).

[3] *H. P. Wohnsiedler*, Ind. Eng. Chem. **44**, 2680 (1952). — *G. W. Wheland*, Theory of Resonance, New York (1944).

[4] *C. Zimmermann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **7**, 289 (1874). — *J. Liebig*, Ann. Chem. **10**, 23 (1834).

[5] *Ch. Grundmann*, *H. Ulrich* und *A. Kreutzberger*, Chem. Ber. **86**, 181 (1953).

Die geringe Basizität des 2,4-Diamino-triazins-(1,3,5) gegenüber II ist möglicherweise auf eine größere Beweglichkeit des am Kern stehenden Protons zurückzuführen, welche zu besonderen ionischen Resonanzformen wie VII führen kann. Eine derartige Wanderung ist bei den alkylierten Produkten nicht anzunehmen, da der Alkylrest hier als geschlossenes Gebilde betrachtet werden muß und nicht die Eintauchfähigkeiten eines Protons besitzt. Die Basizitätsunterschiede werden an Hand nachfolgender Titrationskurven deutlich sichtbar.

Von den Sesquioxalaten[6] konnten die höheren Glieder der Reihe (Propyl- und Pentylderivate) mit 4 Mol Kristallwasser gefaßt werden. Tabelle 1 gibt eine Zusammenstellung der dargestellten Salze. Die angegebenen Schmelzpunkte sind nach einmaliger Kristallisation bestimmt worden. Die Stellung der Sulfogruppe wurde durch Oxydation überprüft (vgl. exper. Teil).

Tabelle 1.

Base Nr.	o-Bromthymol-p-sulfonate	Schmp. °C	Kristallform
I	$C_3H_5N_5$, $C_{10}H_{13}O_4BrS + 1\ H_2O$.	247	Prismen und sechsseitige dicke Platten.
II	$C_6H_{11}N_5$, $C_{10}H_{13}O_4BrS + {}^1/_2\ H_2O$	206—207	Prismen, rosettenartig gruppiert, auch dicke Platten.
III	$C_8H_{15}N_5$, $C_{10}H_{13}O_4BrS$	214,5—215	Nadeln, zu Büscheln vereinigt.
	Oxalate		
I	$3\ C_3H_5N_5$, $2\ C_2H_2O_4$		Kristalliner Niederschlag.
II	$2\ C_6H_{11}N_5$, $3\ C_2H_2O_4 + 4\ H_2O$ ..		Rautenförmige Blättchen.
III	$2\ C_8H_{15}N_5$, $3\ C_2H_2O_4 + 4\ H_2O$ ..	136/153	Rautenförmige Blättchen.
	Thymol-p-sulfonat		
IV	$C_9H_9N_5$, $C_{10}H_{14}O_4S$	226—230	Prismen, zu Rosetten vereinigt.

Versuche einer Acylierung des Biguanids und Ringschluß zum entsprechenden Triazin mit Pelargonsäure[2] und Laurinsäure sowie mit Terephthalsäure schlugen bei 230° fehl. Mit Capronsäure resultierte ein 2-Pentyl-4,6-diamino-triazin-(1,3,5) mit normaler Kette, dessen Schmp.

[6] *A. Ostrogovich*, Chem. Zbl. **1905 II**, 1358.

nach mehrmaliger Reinigung scharf bei 174° lag. Es kristallisiert in dendritisch verwachsenen Oktaedern. Früher dargestellte Isoderivate zeigten ein ähnliches Verhalten[2].

Experimenteller Teil.

(Alle Schmelzpunkte im Heizmikroskop.)

1. 4,6-Diamino-2-x-triazine-(1,3,5): Die Darstellung erfolgte nach *Nencki*[2]. Zur Reinigung der aus dem salzsauren Auszug der Schmelze mit Natronlauge gefällten Basen wurden diese in die Hydrochloride übergeführt und so aus Äthanol mehrmals umgelöst. Es erwies sich als zweckmäßig, die bei der Acylierung des Biguanids (bei 230°) noch disponiblen Fettsäuren nachträglich mit $^1/_2$ Mol Guanidinkarbonat umzusetzen. Die Reaktionen werden von einer 4,6-Diamino-2-oxy-triazin-(1,3,5)-Bildung stark überlagert (vgl. Ausbeuten). Die für das n-Pentyl-diamino-triazin (III) benützte Capronsäure hatte einen $Sdp._{14,3}$ von 101 bis 103,5°.

Tabelle 2.

Base Nr.	Formel	Ausbeute %	Schmp. °C	Mikroanalysen			Kristallform
				C	H	N	
I[2]	$C_3H_5N_5$ (111,11)	zirka 50		ber. 32,43 gef. 32,68	4,51 4,34	63,06 62,72	Nadeln
II[2]	$C_6H_{11}N_5$ (153,19)	13,2		ber. 47,05 gef. 47,22	7,18 7,15	45,77 45,35	rechteckige Blättchen
III	$C_8H_{15}N_5$ (181,25)	11	174	ber. 53,01 gef. 53,04	8,34 8,23	38,64 38,39	Oktaeder
IV[7]	$C_9H_9N_5$ (187,2)	11,5	225	ber. 57,74 gef. 57,44	4,85 5,00	37,41 37,25	Prismen

2. 2-Brom-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzolsulfonsäure-(6)-Salze: Darstellung aus dem Bariumsalz (2c), welches über nachfolgende Zwischenprodukte (2a, 2b) erhalten wurde:

2a. Barium-thymol-p-sulfonat: Sulfonierung bei 90°. Prismen und Platten.

$C_{20}H_{26}O_8S_2Ba + 4\,H_2O$ (667,95). Ber. C 35,96, H 5,13, S 9,60, Ba 20,56.
Gef. C 35,95, H 5,05, S 9,30, Ba 20,64.

2b. Kalium-o-bromthymol-p-sulfonat[8]. Aus Kaliumacetatlösung lange, farblose Nadeln.

$C_{10}H_{12}O_4BrSK + 1^1/_2\,H_2O$ (374,30). Ber. C 32,09, H 4,04, Br 21,35, K 10,45.
Gef. C 32,49, H 4,39, Br 20,85, K 10,63.

2c. Barium-o-bromthymol-p-sulfonat[1]. Aus 2a in 74%iger Ausbeute. Lange, seidig glänzende Nadeln.

---

[7] *A. Ostrogovich*, Chem. Zbl. **1911 II**, 1120. — *K. Rackmann*, Ann. Chem. **376**, 181 (1910).

[8] *A. Engelhardt* und *P. Latschinow*, Chem. Zbl. **1871**, 547.

Tabelle 3.

Base Nr.	Bromthymolsulfonate	Mikroanalysen					
		C	H	O	N	Br	S
I	$C_{13}H_{20}O_5N_5BrS$ (438,31)	ber. 35,62 gef. 36,01	4,60 4,63		15,98 15,35		
II	$C_{32}H_{50}O_9N_{10}Br_2S_2$ (942,76)	ber. 40,77 gef. 40,87	5,35 5,37		14,86 14,53	16,95 16,43	6,80 6,84
III	$C_{18}H_{28}O_4N_5BrS$ (490,42)	ber. 44,08 gef. 44,37	5,75 5,90		14,28 14,15	16,30 16,70	6,54 6,87
V	$C_{13}H_{23}O_6N_6BrS$ (471,35)	ber. gef.		20,37 20,05		16,96 16,62	6,80 6,96
	Oxalate					Oxalsäure (gravimetrisch)	
I	$C_{13}H_{19}O_8N_{15}$ (513,41)	ber. gef.				35,07 35,06	
II	$C_{18}H_{36}O_{16}N_{10}$ (648,54)	ber. 33,34 gef. 33,19	5,59 5,21	39,47 39,15	21,60 21,76		
III	$C_{22}H_{44}O_{16}N_{10}$ (704,65)	ber. 37,50 gef. 38,26	6,29 6,17		19,88 19,81		
	Thymolsulfonat					S	
IV	$C_{19}H_{23}O_4N_5S$ (417,47)	ber. 54,66 gef. 54,33	5,55 5,54		16,78 16,54	7,68 7,75	

$C_{20}H_{24}O_8Br_2S_2Ba$ (753,71). Ber. C 31,87, H 3,21, Br 21,21, Ba 18,22.
Gef. C 31,26, H 3,45, Br 21,31, Ba 17,76.

Durch Oxydation der Salze mit Chrom(VI)-oxyd resultierte 3-Brom-2-methyl-5-isopropyl-benzochinon-(1,4)[1]. Dünne, dottergelbe Blättchen, Schmp. 46° (Kapillare) oder orangerote Prismen aus Ligroin[9].
$C_{10}H_{11}O_2Br$ (243,11).

Ber. C 49,40, H 4,56, O 13,16, Br 32,87.
Gef. C 49,13, 49,36, H 4,86, 4,74, O 13,10, 13,38, Br 33,18.

3. Sesquioxalate: Sie werden in überschüssiger Oxalsäure erhalten. Die Beleganalysen gibt Tabelle 3.

4. 3-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzolsulfonat-(6) von IV: Aus 2a mit dem Sulfat von IV.

4a. Sulfat des 2-Phenyl-4,6-diamino-triazins-(1,3,5). Bildet aus verd. Schwefelsäure strahlig angeordnete Säulen.
$2\,C_9H_9N_5,\ H_2SO_4 + 3\,H_2O$ (526,53).

Ber. C 41,06, H 4,98, N 26,61, S 6,09, H_2O 10,27.
Gef. C 41,23, H 4,94, N 26,61, S 6,12, H_2O 10,31.

[9] *F. Kehrmann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 3264 (1889). — *F. Kehrmann* und *O. Krüger*, Ann. Chem. **310**, 100 (1900).

Über die kationische Wirksamkeit von Salzen organischer Basen.

Von

Dieter Klamann

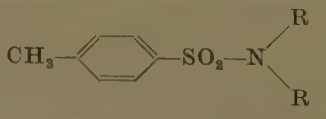
(unter Mitarbeit von **E. Schaffer**).

Aus dem Institut für organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 15. Juni 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 25. Juni 1953.)

Die kationische Wirksamkeit von Salzen aromatischer, aliphatisch-aromatischer und rein aliphatischer Amine bei der Phenolätherspaltung wird verglichen. Neben der Diskussion des Reaktionsmechanismusses werden die ermittelten Gesetzmäßigkeiten mit den „Haftfestigkeiten" der SO_2—N-Bindungen von Tosylderivaten der entsprechenden Amine gegenüber kationisch wirkenden Agenzien in bezug gebracht und Zusammenhänge zwischen der kationischen Wirkung der Salze bzw. der Basizität der zugrunde liegenden Amine und der genannten Bindungsfestigkeit aufgezeigt.

Im Rahmen von Untersuchungen über die Reaktionsweise von Sulfamiden wurde kürzlich über die Umamidierung, Spaltung und Umlagerung dieser Verbindungen bei Einwirkung von Salzen organischer Basen berichtet[1]. Neben der Klärung des Reaktionsmechanismusses konnten in bezug auf kationisch wirkende Agenzien auch einige Gesetzmäßigkeiten über die relative Haftfestigkeit der Bindung zwischen dem Sulfonylschwefel und dem Amidstickstoff in Abhängigkeit von der Natur der am Stickstoff haftenden Reste (R = H, Alkyl oder Aryl) aufgestellt werden. Diese Untersuchungen ließen jedoch eindeutig darauf schließen, daß auch die einzelnen Aminsalze ihrerseits eine verschieden große kationische Reaktionsfähigkeit besitzen müssen.

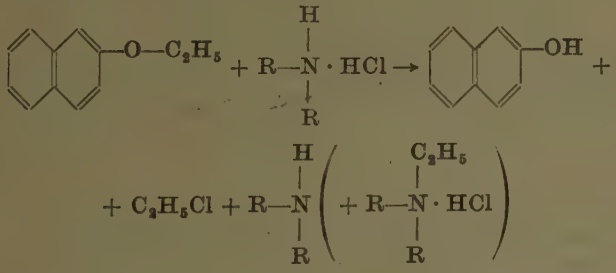


[1] *D. Klamann* und *G. Hofbauer*, Ann. Chem. **581** (1953), im Druck.

Obwohl ein direkter Zusammenhang zwischen der Haftfestigkeit der SO_2—N-Bindung eines Sulfamids bzw. der Primärreaktion der Umamidierung desselben und der Kationenwirkung des ihm entsprechenden Aminsalzes wahrscheinlich gemacht werden konnte[1], bedurften die genannten Gesetzmäßigkeiten doch einer entsprechenden Erhärtung. Es wurde beabsichtigt, durch quantitative Untersuchungen der Spaltung von Phenoläthern mit den betreffenden Aminsalzen eine Reihung derselben nach der Stärke ihrer kationischen Reaktionsfähigkeit zu ermöglichen.

Die Phenolätherspaltung mit Hilfe von Aminsalzen ist erstmalig von *A. Klemenc*[2] mit Anilinchlorhydrat durchgeführt worden. Später wurde die Methode auf Salze anderer Amine ausgedehnt und auch modifiziert[3], wobei sich Pyridinsalze als besonders geeignet erwiesen[4]. Nach einem Patent der Du Pont de Nemours[5] soll die Reinheit der Spaltprodukte bei Anwendung von Hydrohalogeniden aliphatischer Amine größer sein als bei einer solchen aromatischer Basen, doch liegen keinerlei vergleichende Untersuchungen über die Spaltwirkung verschiedener Aminsalze vor.

Wir haben nun im Anschluß an eingangs genannte Arbeiten die Zerlegung von Phenoläthern durch Salze verschiedener organischer Basen untersucht, wobei nicht die Erzielung eines jeweils maximalen Spalteffektes, sondern durch Einhaltung vergleichbarer Bedingungen eine Unterscheidung und relative Einstufung der Spaltwirkungen der Aminsalze angestrebt wurde. Als Äther wurde β-Naphthyläthyläther gewählt, bei dem die Reinheitsprüfung sowie die Aufarbeitung und Trennung der Reaktionsprodukte leicht zu bewerkstelligen ist, während als Spaltmittel die in obigem Zusammenhang interessierenden Hydrochloride des Diphenylamins, Anilins, N-Äthylanilins, Diäthylamins, Äthylamins sowie des Pyridins verwendet wurden.



[2] Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 1371 (1916).

[3] *E. A. Zofin* und *K. A. Tschchikowadse*, Chem. pharm. Ind. (russ.) **1932**, 376; Chem. Zbl. **1933 I**, 3118.

[4] *V. Prey*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1219 (1941); **75**, 350, 445, 537 (1942).

[5] A. P. 2100228; Chem. Zbl. **1938 II**, 1660.

Wie erwartet, zeigten die genannten Salze beträchtliche Unterschiede in der Spaltwirkung. Am stärksten wirksam erwies sich das Pyridinhydrochlorid, doch besitzen auch das Anilin- und N-Äthylanilinsalz einen beträchtlichen Spaltungseffekt. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Sulfamid-Umamidierung[1] bewirkten die Salze primärer und sekundärer aliphatischer Amine dagegen nur eine geringfügige Zerlegung des Naphtholäthers, wobei wiederum das Monoäthylaminsalz eine etwas größere kationische Wirksamkeit bewies als das Diäthylprodukt (vgl. Tabelle 2).

Auf Grund der experimentellen Daten kann somit nachstehende Reihung der angewandten Aminhydrochloride nach ihrer relativen Spaltwirkung auf Phenoläther vorgenommen werden:

$$\text{Pyridin} \cdot \text{HCl} > \text{Anilin} \cdot \text{HCl} > \text{N-Äthylanilin} \cdot \text{HCl} > \text{Äthylamin} \cdot \text{HCl} > \text{Diäthylamin} \cdot \text{HCl}.$$

Der Eintritt eines Alkylrestes bewirkt eine deutliche Verringerung des Spalteffektes. Trotzdem bilden die Amine mit zumindest einem aromatischen Rest und die rein aliphatischen innerhalb dieser Reihung je eine Gruppe ähnlicher Wirksamkeit. Die sichere Einstufung des Diphenylaminsalzes ist nicht so einfach möglich, da das Salz wegen seines Zerfalles in Amin und Chlorwasserstoff bei etwas niederen Temperaturen angewandt wurde und trotzdem mit einer Zersetzung gerechnet werden muß.

Tabelle 1. Basenkonstanten bei 25° C.
(*Landolt-Börnstein*, 5. Aufl.)

Amin	K_b
Anilin	$4{,}6 \cdot 10^{-10}$
Äthylanilin	$1{,}05 \cdot 10^{-9}$
Ammoniak	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$
Äthylamin	$5{,}6 \cdot 10^{-4}$
Diäthylamin	$1{,}26 \cdot 10^{-3}$
Pyridin	$2{,}4 \cdot 10^{-9}$

Die Wirksamkeit der aliphatischen und aromatischen Aminsalze steht offenbar in einem direkten Zusammenhang mit der Basizität der betreffenden Amine (Tabelle 1), was zum Unterschied von anderen Beobachtungen[6] für eine Protoneneinwirkung spricht (vgl. nachstehend). Beim Pyridin dürften besondere Verhältnisse vorliegen.

Der Mechanismus der Ätherspaltung durch Aminsalze.

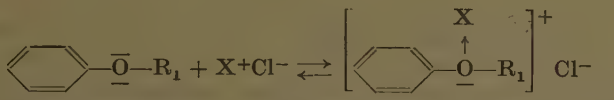
Auf Grund der bekannten Reaktionsweise der Äther ist als Primärreaktion der Ätherspaltung durch Aminsalze zweifellos eine Kationenanlagerung an den Brückensauerstoff unter Ausbildung eines Oniumkomplexes anzunehmen[7].

Ob sich hierbei lediglich ein Proton oder das entsprechende Ammonium-

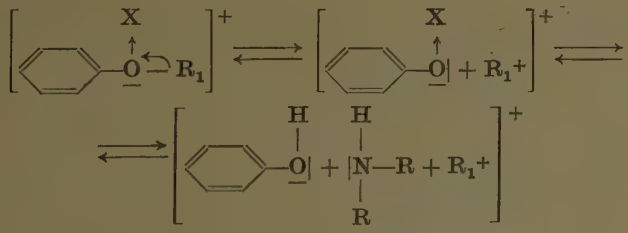
[6] Siehe diesbezüglich: *D. Klamann* und *G. Hofbauer*, Ann. Chem. **581** (1953), im Druck.

[7] Vgl. hierzu bereits *V. Prey*, l. c.

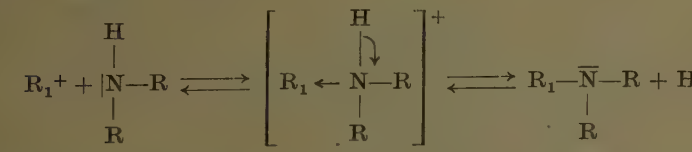
ion selbst anlagert, soll an dieser Stelle nicht berücksichtigt werden[6], weshalb in nachstehenden Gleichungen für das Kation X gesetzt sei. In Anbetracht des Zusammenhanges zwischen den Eigenschaften der Amine und ihrer Salze dürfte es sich wahrscheinlich um die Anlagerung eines Protons handeln, das von den weniger basischen Aminen leichter bzw. in stärkerem Maße gelockert wird.



Da die Bindung zwischen dem Phenylrest und dem Sauerstoff fester ist als die zwischen diesem und dem Alkylrest[8], spaltet sich stets letzterer als Kryptokation ab, wobei im Falle der Anlagerung eines Protons das freie Phenol ausgebildet wird. Bei Anlagerung des Ammoniumions tritt nach der Kationenabspaltung Stabilisierung zu Phenol und Amin ein. Unabhängig von der Natur des primär angelagerten Kations liegt also nach Alkylkationbildung sowohl das Phenol als auch freies Amin im Reaktionsknäuel vor.



Neben einer gewissen Rückbildung des Phenoläthers vereinigt sich das Alkylkation nicht nur mit dem Chlorion, sondern auch mit dem freien Amin, so daß es außer der Alkylchloridbildung zu der stets beobachteten Alkylierung der als Salz angewandten Amine kommt. Zweifellos kann diese Alkylierung teilweise auch sekundär durch bereits gebildetes Alkylchlorid bewirkt werden.



Nach diesem Reaktionsschema können die bei der Umsetzung mit β-Naphtholäthyläther ermittelten Spaltwirkungen der einzelnen Amin-

[8] Über die Auswirkung dieser Tatsache bei entsprechenden Reaktionen von Estern vgl. *D. Klamann*, Mh. Chem. **83**, 1398 (1952); Ann. Chem. **582** (1953), im Druck.

salze als für die eingehaltenen Bedingungen gültiges, direktes Maß für die kationische Wirksamkeit der Salze angesehen werden. Die Unterschiede in der Stärke dieser kationischen Reaktionsfähigkeit bedingen somit die oben ermittelten Gesetzmäßigkeiten.

Zusammenhang zwischen Amin, Aminsalz und Sulfamid.

Auf Grund unserer Untersuchungen über die Spaltung von p-Toluolsulfamiden mit Hilfe von Säuren[9] kann nachstehende Reihung dieser Verbindungen in bezug auf ihre Resistenz gegenüber diesen kationisch wirkenden Agenzien aufgestellt werden. Innerhalb dieser Abstufung steigt die Haftfestigkeit der N-alkylierten Derivate mit zunehmender Länge des Alkylrestes.

Sulfanilid > N-Äthylsulfanilid > N-Mono- und N-Diäthylsulfamid.

Aus den Umamidierungsversuchen[1] konnten ebenfalls folgende Unterschiede in der Haftfestigkeit der SO_2—N-Bindung von p-Toluolsulfamiden gegenüber den kationisch wirkenden Salzen primärer und sekundärer Basen abgeleitet werden, wobei mit zunehmender Länge der Alkylreste wiederum eine Erhöhung der Resistenz beobachtet wurde.

Sulfanilid > Diphenylsulfamid > N-Äthylsulfanilid > Sulfamid[10] >

> N-Äthylsulfamid > N-Diäthylsulfamid.

Der Vergleich der in der vorliegenden Arbeit ermittelten kationischen Reaktionsfähigkeit der Aminsalze mit den Haftfestigkeiten der SO_2—N-Bindung von Arylsulfamiden in Abhängigkeit von den am Stickstoff haftenden Resten R läßt somit eine vollkommene Analogie erkennen, wodurch die eingangs erwähnten, kürzlich geäußerten Vermutungen über derartige Zusammenhänge[1] bestätigt werden.

Mit einer Zunahme der kationischen Wirkung der Aminhydrochloride geht eine Erhöhung der Haftfestigkeit der SO_2—N-Bindung der Tosylderivate der betreffenden Amine bzw. eine Erschwerung der Anlagerungsfähigkeit für Kationen parallel. Während also z. B. das Anilin von den hierbei in Frage kommenden Aminen das am stärksten wirksame Hydrochlorid bildet, besitzt das p-Toluolsulfanilid von allen untersuchten Sulfamiden die größte „Haftfestigkeit" der Sulfonyl-Amid-Bindung gegenüber kationisch wirkenden Agenzien. Beide Effekte nehmen in der vorstehend ersichtlichen Reihenfolge bis zu den Diäthylderivaten ab, wobei z. B. sowohl bei der Wirksamkeit der Salze als auch bei der Spaltung[9] und Umamidierung[1] der Sulfamide zwischen den Mono- und Diäthylverbindungen nur sehr geringfügige Unterschiede bestehen.

Der Zusammenhang mit der Basizität der zugrunde liegenden Amine

[9] *D. Klamann* und *G. Hofbauer*, Mh. Chem. 84, 62 (1953).

[10] Die Einstufung des Sulfamids ist nicht einwandfrei gesichert.

ist offensichtlich; mit abnehmender Basizität nimmt die Beständigkeit der Sulfamide gegenüber sauren Spaltmitteln sowie die kationische Wirksamkeit der Hydrochloride zu.

Die so ermittelten Gesetzmäßigkeiten erklären z. B. die bei der Umamidierung der p-Toluolsulfamide besonders krassen Unterschiede zwischen den Derivaten der einzelnen Amine. Es ist jedoch anzunehmen, daß sich die vorliegenden Erkenntnisse nicht nur für Reaktionen von Sulfamiden unter Aufspaltung der Sulfonyl-Stickstoff-Bindung, sondern auch für andere Umsetzungen fruchtbar erweisen können. So konnten sie bereits bei eigenen Arbeiten über Umsetzungen von Carbonsäureamiden mit Salzen organischer Basen berücksichtigt werden, bei welchen Untersuchungen sich ähnliche Verhältnisse wie bei Sulfamiden feststellen ließen[11].

Experimenteller Teil[12].

Zur Erzielung vergleichbarer Ergebnisse wurden die in Tabelle 2 angeführten Ätherspaltungen unter analogen Bedingungen durchgeführt. Die angegebenen Mengen β-Naphtholäthyläther (Schmp. 36°) und Aminhydrochlorid wurden in einem Rundkolben mit Steigrohr und Thermometer unter Feuchtigkeitsausschluß jeweils 5 Stdn. auf die Reaktionstemp. (Tabelle 2) erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser versetzt, ausgeäthert und die ätherische Lösung mit verd. NaOH ausgezogen. Aus der Naphtholatlösung wurde das gebildete β-Naphthol mit HCl in Freiheit gesetzt, nach einiger Zeit filtriert, gewaschen und getrocknet. Durch Eindampfen der Ätherlösung wurde der ungespaltene Naphtholäther wiedergewonnen und bestimmt.

Tabelle 2. Spaltung von β-Naphtholäthyläther mit Hydrochloriden organischer Basen.

Einsatzmengen in Mol		Reaktionstemp. °C	β-Naphthol % d. Th.[13]	ungespaltener Naphtholäther % d. Einsatzes
Naphtholäther	Amin . HCl			
0,1	Pyridin · HCl, 0,2	200—210	59,0	40,2
0,05	Anilin · HCl, 0,1	200—210	29,0	70,1
0,05	N-Äthylanilin · HCl, 0,1	190—200	25,0	74,1
0,05	Äthylamin · HCl, 0,1	200—210	7,0	92,8
0,05	Diäthylamin · HCl, 0,1	200—210	3,1	96,4
0,05	Diphenylamin · HCl, 0,1	165—180	4,2	94,6

[11] *D. Klamann*, hierüber wird in Kürze berichtet.

[12] Teile der Diplomarbeit *E. Schaffer*, Technische Hochschule Wien (1953).

[13] Bezogen auf eingesetzten Naphtholäther.

Zur Kenntnis des thermischen Radikalzerfalls organischer Verbindungen.

(Kurze Mitteilung.)

Von

J. W. Breitenbach und A. Schindler.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 1. Juli 1953. Vorzulegen in der Sitzung am 8. Okt. 1953.)

Bei Versuchen zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Polymerisation des flüssigen Vinylchlorids[1] haben wir Polymerisationsanregung durch zwei Substanzen erhalten, für die ein thermischer Zerfall in freie Radikale bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen bisher nicht bekannt war. Da uns diese Beobachtung von allgemeinerem Interesse zu sein scheint, geben wir hier einen kurzen Bericht. Es handelt sich um verhältnismäßig schwache Effekte, für deren Beobachtung das Vinylchlorid besonders geeignet ist, da es selbst rein thermisch nicht polymerisiert[2] und eine beobachtete Polymerisation daher mit Sicherheit einer fremden Radikalquelle zugeschrieben werden kann. Wir haben die Polymerisation dilatometrisch verfolgt und so auch Aufschluß über die Geschwindigkeitsverhältnisse erhalten.

1. Tetrabromkohlenstoff.

Diese Verbindung ist bemerkenswert durch die große Geschwindigkeit, mit der sie bekanntermaßen mit Radikalen nach

$$\rangle C\cdot + CBr_4 = \rangle C{-}Br + Br_3C\cdot$$

reagiert. Daher entstehen auch bei ihrer Gegenwart bei der peroxydangeregten Polymerisation des Vinylchlorids und anderer ungesättigter Verbindungen[3] sehr kurzkettige Polymerisate. Bei solchen Versuchen war es uns aufgefallen, daß immer auch eine gewisse Erhöhung der Anfangsgeschwindigkeit der Polymerisation zu beobachten ist. Das führte uns dazu, auch die Einwirkung von Tetrabromkohlenstoff allein auf Vinylchlorid zu untersuchen. Tatsächlich regt Tetrabromkohlenstoff schon bei 50° Vinylchlorid zur Polymerisation an. Ein Dilatometerversuch bei 70° mit $2 \cdot 10^{-3}$ Molen Tetrabromkohlenstoff auf 1 Mol Vinylchlorid ist in Abb. 1 wiedergegeben.

[1] Vgl. *J. W. Breitenbach* und *A. Schindler*, Mh. Chem. **80**, 429 (1949). — *J. W. Breitenbach*, Österr. Chem.-Ztg. **52**, 222 (1951).

[2] *J. W. Breitenbach* und *W. Thury*, Exper. **3**, 281 (1947).

[3] *J. W. Breitenbach* und *H. Karlinger*, Mh. Chem. **82**, 245 (1951). — *J. W. Breitenbach* und *A. Fally*, ibid. **84**, 319 (1953).

Die am Ende des Versuches erreichte Kontraktion entspricht einem Polymerisationsumsatz von etwa 1,5%; die Anfangskontraktion entspricht daher einer Umsatzgeschwindigkeit von etwa 0,05%/Std. Die gebildeten Polymeren sind so niedrigmolekular, daß sie praktisch völlig im Monomeren gelöst bleiben; es tritt bis zum Ende des Versuches nur eine geringe Trübung auf. Auch mit Methanol können nur etwa 14% des Polymeren ausgefällt werden. Das gefällte Polymere hat einen mittleren Polymerisationsgrad $\overline{P} \sim 30$.

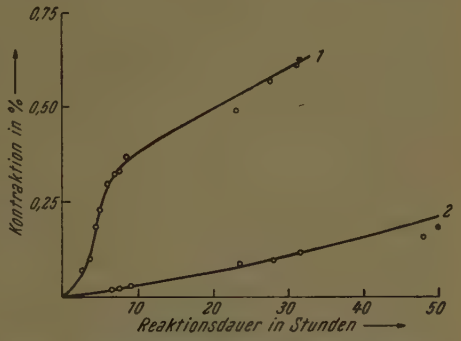


Abb. 1. Dilatometrische Messung der Polymerisation des Vinylchlorids bei 70°.
Kurve 1: $2{,}16 \cdot 10^{-3}$ Mole Tetrabromkohlenstoff/Mol Vinylchlorid.
Kurve 2: $1{,}13 \cdot 10^{-3}$ Mole Dibenzoyldisulfid/Mol Vinylchlorid.

Der polymerisationsauslösende Vorgang ist offenbar der Zerfall einer C—Br-Bindung im Tetrabromkohlenstoff nach

$$CBr_4 \rightarrow Br\cdot + \cdot CBr_3.$$

Aus den bekannten Verhältnissen bei der Polymerisationsanregung mit Benzoylperoxyd läßt sich die Halbwertszeit dieser Reaktion bei 70° größenordnungsmäßig zu 300 Jahren abschätzen. Bei der Vinylchloridpolymerisation werden allerdings durch die oben erwähnte Übertragungsreaktion auf jeden Primärzerfall zusätzlich sehr viele Tetrabromkohlenstoffmolekel umgesetzt.

2. Dibenzoyldisulfid.

Diese Verbindung interessierte uns als Schwefelanalogon zum Benzoylperoxyd. In Abb. 1 ist auch dafür eine dilatometrische Messung bei 70° wiedergegeben. Es entstehen hier verhältnismäßig hochmolekulare Produkte, die im Monomeren praktisch unlöslich sind, wie das allgemein bei Substanzen ohne ausgeprägte Übertragungs- oder Verzögererwirkung der Fall ist. Der Polymerisationsumsatz nach 50 Stdn. beträgt etwa 0,5%. Die radikalliefernde Reaktion kann in Analogie zum Benzoylperoxyd formuliert werden als

$$C_6H_5{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}S{-}S{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}C_6H_5 \longrightarrow 2\,C_6H_5{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}S\cdot.$$

Eine ähnliche Abschätzung wie beim Tetrabromkohlenstoff ergibt dafür eine Halbwertszeit bei 70° von etwa 3000 Jahren, das ist rund das Millionenfache der Halbwertszeit der analogen Sauerstoffverbindung.

Dieses Geschwindigkeitsverhältnis würde quantitativ, unter sonst gleichen Bedingungen, durch eine um 10 kcal höhere Bindungsenergie der S—S-Bindung gegen die O—O-Bindung erklärt werden.

Notiz über Erdalkali-Ion-„Katalyse".

(Kurze Mitteilung.)

Von

E. Abel.*

(Eingelangt am 2. Juli 1953. Vorzulegen in der Sitzung am 8. Okt. 1953.)

Ich setze „Katalyse" zwischen Anführungszeichen, weil die seinerzeit vielgebrauchte Bezeichnung Kation-„Katalyse" für durch Kationen bewirkte Beschleunigungen in Hinblick vor allem auf die wohlbekannten Überlegungen von *J. N. Brønsted*[1] den Sachverhalt nicht angemessen wiedergibt. Immerhin mag diese Bezeichnung ausnahmsweise dort Platz finden, wo es sich um Beschleunigungen durch Kationen handelt, die den theoretisch vorauszusehenden, das ist insbesondere den durch die ionale Konzentration bedingten Betrag *erheblich* überschreiten.

Eine solche Überschreitung ist mehrfach an Bariumionen, Kalziumionen, gelegentlich auch an Strontiumionen[2] beobachtet worden, so daß ich glaube — vielleicht in allzu verallgemeinernder Weise — von einem fallweise durch Erdalkaliion bewirkten Effekt sprechen zu können.

Die vorliegende Notiz bezweckt lediglich, die Aufmerksamkeit auf solche zur Zeit, soweit mir bekannt, nicht aufgeklärte Erscheinungen zu lenken. Mir selbst hat die Durchsicht der Literatur über *Cannizzaro*-Reaktionen, woselbst wohl der bemerkenswerteste Fall eines solchen Effektes, bewirkt durch Ba^{2+}-Ionen, vorliegt[3], eine frühzeitige eigene Arbeit in Erinnerung gebracht, „Bariumionenkatalyse"[4] der Wasserstoff-

* 63, Hamilton Terrace, London, N. W. 8.

[1] Z. physik. Chem. **102**, 169 (1922).

[2] *J. J. Blanksma* und *W. H. Zaaijev*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **57**, 727 (1938).

[3] *K. H. Geib*, Z. physik. Chem., Abt. A **169**, 41 (1934); siehe auch die in der vorausgehenden Anmerkung zitierte Arbeit. — In diesem Zusammenhange seien ferner genannt: *O. Loew*, Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 270 (1888). — *H. v. Euler*, ebenda **38**, 2551 (1905); **39**, 36 (1906). — *E. A. Shilov* und *G. I. Kudryavtsev*, Doklady Akad. Nauk, U. S. R. **63**, 681 (1948); Chem. Abstr. **43**, 4651 (1949). — *E. Pfeil*, Chem. Ber. **84**, 229 (1951); **85**, 293 (1952); in den letztgenannten Arbeiten findet sich allerdings der in Rede stehende Effekt nicht durchwegs hinreichend isoliert. Siehe etwa auch *R. Cornubert* und *J. Peyrade*, C. r. acad. sci. Paris **230**, 600 (1950); *R. Cornubert* und *Cl. Renaud*, ebenda **230**, 897 (1950).

[4] Mh. Chem. **34**, 171 (1913).

superoxyd-Thiosulfat-Reaktion, bei deren Diskussion ich mich vergeblich bemüht hatte, die beobachteten erheblichen Beschleunigungen auf Zwischenreaktionskatalyse, etwa mit Ba^{4+}-Ion als Katalysator, zurückzuführen; auch jüngst erneute Versuche in dieser Richtung blieben erfolglos. Anderseits kann auch nicht schlechthin ein von erhöhter ionaler Konzentration herrührender Einfluß vorliegen, da weder Alkalisalz, noch $MgCl_2$, noch selbst[5] $ZnSO_4$ — gleicher molarer Konzentration wie $BaCl_2$ — eine irgendwie vergleichbare bzw. überhaupt merkliche Beschleunigung auslöst. Ganz Analoges fand auch *K. H. Geib*[3] bei der *Cannizzaro*-Reaktion von Furfurol, woselbst Ba^{2+}-Ion eine vergleichsweise dreifache Beschleunigung herbeiführt, während $MgSO_4$, $FeSO_4$, $Fe(NO_3)_3$ wirkungslos sind. Bei solcher Sachlage kann wohl auch nicht der seitens des Autors übrigens mit aller Vorsicht geäußerte Erklärungsversuch zu Recht bestehen, wonach die Zweiwertigkeit des Ba^{2+}-Ions etwa eine „Anziehungssphäre" für Anionen schaffe.

Die wohl bekannteste Reaktionengruppe, woselbst Erdalkaliionen (Ca^{2+}- und Ba^{2+}-Ionen) eine besondere Geschwindigkeitsvergrößerung hervorrufen, ist jene, die seinerzeit von *Holmberg*[6] und seinen Mitarbeitern ausführlichst untersucht wurde, insbesondere das Gebiet halogensubstituierter organischer Säuren. Diese Publikationenreihe war es vornehmlich, an der *J. N. Brønsted*[1] seine klassischen Überlegungen zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit geprüft und bestätigt gefunden hat, nicht jedoch ohne klar auszusprechen, daß „die gefundenen Beschleunigungen durch Barium- und besonders durch Kalziumionen den theoretischen, dem Reaktionstypus entsprechenden Wert bedeutend übersteigen", so daß spezifische Einflüsse vorliegen müssen.

Welcher Art diese spezifischen Einflüsse sind, ist zur Zeit nicht bekannt; bemerkt sei, daß an den genannten Reaktionen Elektronüberragungen beteiligt sind.

---

[5] Man beachte die SO_4^{2-}-Komponente.

[6] Z. physik. Chem. 79, 147, 621 (1912); 80, 573 (1912); 81, 339, 573 (1912); 4, 451 (1913); 88, 385 (1914); 97. 134 (1921); Ber, dtsch. chem. Ges. 45, 997 (1912).

Zur Kenntnis des Alkalilignins.

(Kurze Mitteilung.)

Von

V. Prey, E. Waldmann und F. Stiglbrunner.

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 16. Juli 1953. Vorzulegen in der Sitzung am 8. Okt. 1953.)

Der Einfluß des Hemizellulosengehaltes von Buchenholz oder Halbstoffen daraus auf den Anfall an Alkalilignin beim alkalischen Holzaufschluß wird untersucht. Die so gewonnenen Alkalilignine werden durch Molekulargewicht, Methoxylgehalt und Gehalt an freien OH-Gruppen charakterisiert.

Im Zuge unserer Untersuchungen über Buchenholzhemizellulosen mußten wir uns auch zwangsläufig mit dem bei den alkalischen Aufschlüssen von Buchenholz anfallenden Alkalilignin befassen.

Wir haben aus Buchenholz durch milde alkalische Behandlung bei Temp. bis höchstens 100° die Hemizellulosen A bzw. A + B bzw. A + B + C[1] entfernt und die so erhaltenen Halbstoffe, die wir HSA bzw. HSB bzw. HSC nannten, einem neuerlichen alkalischen Holzaufschluß bei 160° unterworfen und die dabei anfallenden Alkalilignine näher untersucht. Wir trennten das jeweils gewonnene Alkalilignin nach *M. Metha*[2] in einen alkohollöslichen und einen alkoholunlöslichen Teil. Von ersterem bestimmten wir den Methoxylgehalt[3], den Gehalt an freien OH-Gruppen[4] und das mittlere Molekulargewicht[5]; von letzterem Methoxyl und freie OH-Gruppen. Dabei ergab sich die überraschende Tatsache, daß die Ausbeute an alkohollöslichem Lignin nur wenig von dem Hemizellulosengehalt des Halbstoffes abhängig ist. Bei den Alkaliligninen, die aus HSA und HSB gewonnen wurden, änderte sich der Methoxylgehalt, das Molgewicht und der Gehalt an freien OH-Gruppen gegenüber Alkalilignin, das aus Buchenholz gewonnen war, nur wenig. Erst das Lignin aus HSC gewonnen, einem Halbstoff aus dem auch die sogenannten schwerlöslichen Hemizellulosen entfernt waren, ergab ein

---

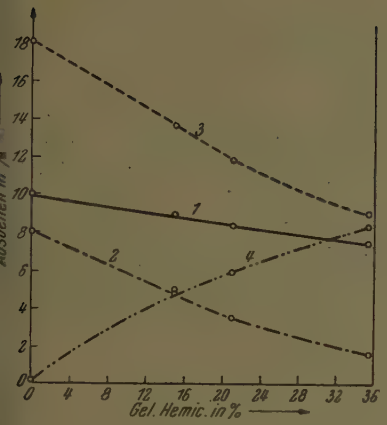
[1] *V. Prey, E. Waldmann* und *W. Krzandalsky*, Mh. Chem. **84**, (1953), im Druck.

[2] *M. M. Metha*, Biochemic. J. **19**, 958 (1925).

[3] *A. Kirpal* und *Th. Bühn*, Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 1084 (1914); Mh. Chem. **38**, 853 (1915).

[4] *A. Verley* und *F. Bölsing*, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 3354 (1901) mod. von *F. E. Brauns*, The Chemistry of Lignin, S. 246.

[5] Kryoskopisch in Dioxan.



bb. 1. Ligninausbeuten in %, bezogen auf olz gegen % aus dem Holz gelöster Hemi-llulosen: 1: alkohollösl. Lignin; 2: alkohol-nlösl. Lignin; 3: Gesamtlignin; 4: Lignin-verlust.

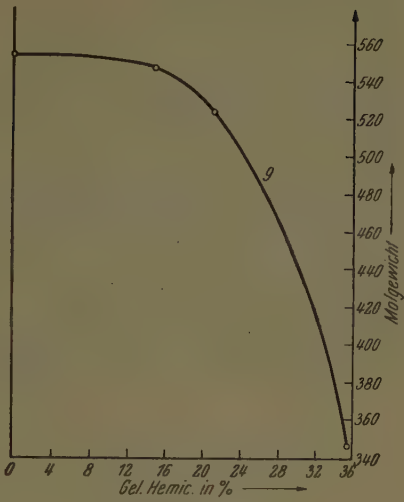
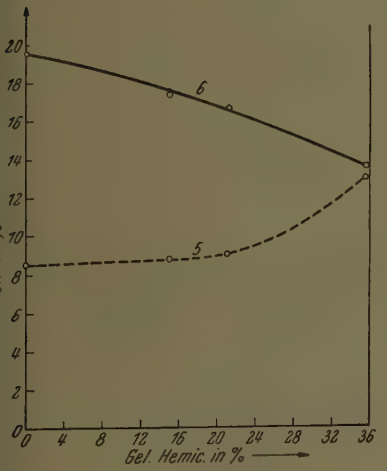


Abb. 2. Molekulargewichte des alkohollösl. Lignins, bezogen auf die aus dem Holz gelösten Hemizellulosen in %: 9: alkohollösl. Lignin.



bb. 3. Gehalt der Lignine an freien OH-ruppen, bezogen auf die aus dem Holz ge-ten Hemizellulosen in %: 5: alkohollösl. Lignin; 6: alkoholunlösl. Lignin.

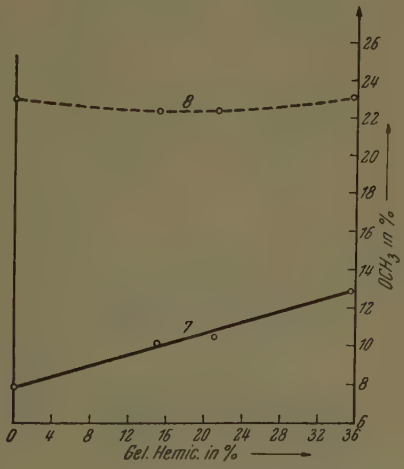


Abb. 4. Gehalt der Lignine an freien OCH_3-Gruppen, bezogen auf die aus dem Holz gelösten Hemizellulosen in %: 7: alkoholunlösl. Lignin; 8: alkohollösl. Lignin.

bedeutend niedrigeres Molekulargewicht, gleichzeitig war der Gehalt an freien OH-Gruppen merklich angestiegen.

Im Gegensatz dazu nimmt die Ausbeute an alkoholunlöslichem Lignin mit abnehmendem Hemizellulosengehalt des eingesetzten Halbstoffes stark ab. Auch die freien OH-Gruppen gehen zurück und der Methoxylgehalt steigt langsam, aber stetig an. Die Ausbeute an alkoholunlöslichem Lignin aus HSC sinkt auf 1,5% ab. Abb. 1, 2, 3, 4.

Papierchromatographische Untersuchungen der Hydrolysate in alkohollöslichem und alkoholunlöslichem Lignin ergaben für letzteres die Anwesenheit größerer Mengen von Substanzen mit dem R_F-Wert von Xylose und Glukose, während aus alkohollöslichem Lignin nur mehr Spuren von Substanzen mit dem R_F-Wert von Xylose und Glukose vorhanden waren. Diese Spuren waren nicht mit Sicherheit auswertbar.

Übersicht über die durch Druckkochung bei 160° C mit n NaOH innerhalb einer Stunde erhaltenen Lignine.

Dargestellt aus	Ligninausbeute in % bezogen auf Holz	OCH_3 in %	OH in %	MG
		Alkohollösliches Lignin.		
Holz	10,0	23,0	8,5	552
HSA	8,8	22,3	8,8	546
HSB	8,3	20,3	9,0	523
HSC	7,4	23,2	12,9	347
		Alkoholunlösliches Lignin.		
Holz	8,0	7,9	19,5	—
HSA	4,8	11,6	17,3	—
HSB	3,5	10,4	16,6	—
HSC	1,6	12,9	13,6	—

Ligninbilanz.

Dargestellt aus	Ligningehalt des einges. Stoffes in %	Gesamtlignin-ausbeute bezogen auf Holz in %	Ligningehalt des Rückstandes in %	Ligninverlust bezogen auf Holz in %
Holz	22,1	18,0	4,0	0,1
HSA	25,1	13,6	3,6	4,9
HSB	26,4	11,8	4,4	5,9
HSC	27,3	9,0	4,8	8,3

Aus 100 g Holz entstehen nach Behandeln mit 4%iger NaOH während 48 Stunden 85 g HSA; nach Behandeln mit 24%iger NaOH während 48 Stunden 78,8 g HSB; nach 2stündigem Kochen mit 8%iger NaOH 64,5 g HSC

Aus den durchgeführten Versuchen geht hervor, daß der Anfall an Alkalilignin beim alkalischen Aufschluß von Buchenholz stark von dem Hemizellulosengehalt des eingesetzten Holzes oder Halbstoffes abhängig ist.

Dagegen ist die Ausbeute an alkohollöslichem, niedrigmolekularem Lignin nahezu konstant und vom Hemizellulosengehalt des Ausgangsstoffes unabhängig.

Der alkoholunlösliche Anteil des Alkalilignins geht auf einen Bruchteil des ursprünglichen Gehaltes zurück, wenn vor der Gewinnung des Alkalilignins die Hemizellulosen in schonender Weise aus dem Holz entfernt werden.

Die Versuchsergebnisse machen es wahrscheinlich, daß der alkoholunlösliche Anteil des technischen Alkalilignins aus Buchenholz während des alkalischen Aufschlusses aus den Hemizellulosen entsteht.

Wir setzen unsere Untersuchungen fort.

Erratum.

Das Verhalten von Schlippeschem Salz an der Quecksilber-Tropfkathode. Von *E. Werner* und *N. Konopik*, Mh. Chem. **83**, 1385 (1952).

In Gl. (5) auf S. 1395 ist beim Einsetzen der Stromwerte für $c°_S$= versehentlich das Erheben zur 3. Potenz unterblieben. Es muß heißen:

$$E_{\text{T. E.}} = E° - 0{,}020 \cdot \log \frac{27\,k}{k_1^3 \cdot k_2} - 0{,}020 \cdot \log \frac{i^4}{(i_d - i)}.$$

Und in Gl. (6):

$$E_{1/2} = E°_1 - 0{,}060 \cdot \log (i_d/2).$$

Dementsprechend muß auf S. 1396 statt $\log i^2/(i_d - i)$ stehen: $\log i^4/(i_d - i)$. Mit dieser Richtigstellung erhält man eine Gerade, deren Steigung 21 mV beträgt, ein Wert, der mit dem aus Gl. (5) berechneten (20 mV) gut übereinstimmt. Somit verläuft der Elektrodenvorgang in dem betrachteten Medium (0,5 n NH_3; 0,5 n NH_4Cl) praktisch reversibel. Weiters ergibt sich auch eine stärkere Negativverschiebung des theor. berechneten Halbstufenpotentials mit der Sch. S.-Konzentration, was mit dem experimentellen Befund besser im Einklang steht.

Herausgeber: Akademie der Wissenschaften, Wien I, Dr.-Ignaz-Seipel-Platz 2. — Verlag: Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. F. Galinovsky, Wien IX, Währingerstraße 38. — Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.

Fortsetzung von der II. Umschlagseite.

Seite

Abel, E. Zum Mechanismus der Reaktion zwischen Hydrazin und Manganiion 762

Abel, E. Notiz über Erdalkali-„Katalyse". (Kurze Mitt.) 822

Bauer, E., H. Nowotny und **A. Stempfl.** Röntgenographische Untersuchungen im System: Platin-Quecksilber 692

Breitenbach, J. W. und **A. Schindler.** Zur Kenntnis des thermischen Radikalzerfalls organischer Verbindungen. (Kurze Mitt.) 820

Castelliz, L. Kristallstruktur von Mn_5Ge_3 und einiger ternärer Phasen mit zwei Übergangselementen 765

Himpan, J. Eine neue thermische Zustandsgleichung der Gase und Flüssigkeiten 787

Konopik, N. und **E. Berger.** Das Verhalten des Chloritions an der Hg-Tropfkathode. I. Mitt. 666

Nowotny, H. und **A. Wittmann.** Alkaligermanate vom Typ $MH_3Ge_2O_6$ .. 701

Schachner, H., H. Nowotny und **R. Machenschalk.** Zum Aufbau des Systems: Zirkonium-Silizium 677

Wirth, H. Trennung von Gasen durch Sorptionsvorgänge. II. 741

Wirth, H. Die analytische Trennung von Äthan, Äthylen und Acetylen durch fraktionierte Bromierung an Aktivkohle 751

Organische Chemie und Biochemie.

Bilek, L., J. Derkosch, H. Michl und **F. Wessely.** Über die Zersetzung von α-Amino-N-carbonsäureanhydriden mit Pyridin und Pyridinderivaten. (Zur Frage der Bildung von höhermolekularen Cyklopeptiden) .. 717

Galinovsky, F. und **H. Zuber.** Synthese des Hygrolins. Zur Stereochemie des Hygrins und Cuskhygrins 798

Klamann, D. Über die kationische Wirksamkeit von Salzen organischer Basen 814

Orešćanin-Majhofer, B. und **R. Seiwerth.** Über 2-Methyl-1-aza-bicyclo-[0,3,5]-decan 777

Prey, V., E. Waldmann und **F. Stiglbrunner.** Zur Kenntnis des Alkalilignins. (Kurze Mitt.) 824

Rehnelt, K. Über kernsubstituierte 2,4-Diamino-triazine-(1,3,5) 809

Schlögl, K., F. Wessely und **E. Wawersich.** Synthetische Polypeptide II. Über das Poly-L-Tyrosin und seine Derivate 705

Schwarz, O. F., O. Gabriel und **O. Hoffmann-Ostenhof.** Die Konzentration phosphorylierter Produkte des Intermediärstoffwechsels in verschiedenen Organen des gesunden Meerschweinchens 779

Siegel, A. und **K. Schlögl.** Über die papierchromatographische Trennung von Chlorphenolen und Chlorphenoxyessigsäuren 686

Wessely, F., L. Holzer und **H. Vilcsek.** Über die Einwirkung metallorganischer Verbindungen auf Chinole. III. 655

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

Der Raman-Effekt und seine analytische Anwendung. Von Dr. **W. Otting,** Max-Planck-Institut für medizinische Forschung Heidelberg, Institut für Chemie. Mit 33 Abbildungen. VI, 161 Seiten. 1952. (Band 5 zu „Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis".) DM 12.60

Inhaltsübersicht: I. Abriß der theoretischen Grundlagen: Einführung. *Raman*-Spektren organischer Substanzen. — II. Experimentelle Methodik: Lichtquellen. Versuchsanordnungen. Vorbehandlung der zur Spektroskopierung bestimmten Substanz. Die Spektralaufnahme und ihre Auswertung. — III. Qualitative Analyse. — IV. Quantitative Analyse: Analysen durch Schätzung der Linienintensitäten. Analysen unter Benutzung von Photometern. Analysenverfahren, die nicht auf Intensitätsmessungen beruhen. — V. Schlußbetrachtungen: Ausblick. Vergleich mit anderen physikalischen Untersuchungsmethoden, vor allem der Ultrarotspektroskopie. Literatur- und Sachverzeichnis.

Methoden zur chemischen Analyse von Gummimischungen. Von **H. E. Frey.** Mit 16 Abbildungen. IV, 104 Seiten. 1953. DM 9.60

Angewandte Radioaktivität. Von **K. E. Zimen,** Vorstand des Instituts für Kernchemie, Chalmers Technische Hochschule, Göteborg. Mit 45 Textabbildungen und 1 Tafel. VIII, 124 Seiten. 1952. Ganzleinen DM 18.80

Einführung in die Viskosimetrie und Rheometrie. Herausgegeben von Dr. **H. Umstätter.** Unter Mitwirkung von Dipl.-Ing. R. Schwaben. Mit 106 Abbildungen. XII, 152 Seiten. 1952. DM 16.50

Die Theorie der Destillation und Extraktion von Flüssigkeiten. Von Dr. **G. Kortüm,** Professor für physikalische Chemie an der Universität Tübingen, und Dr. **H. Buchholz-Meisenheimer,** Heidelberg. Mit 139 Abbildungen. VIII, 381 Seiten. 1952. DM 39.60

Praxis der Mikrophotographie. Von **H.-H. Heunert.** Mit 109 Abbildungen. VI, 94 Seiten. 1953. Ganzleinen DM 15.60

Kurzes Lehrbuch der anorganischen und allgemeinen Chemie. Von Dr. **G. Jander,** o. Professor an der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg, und Dr. **H. Spandau,** Privatdozent an der Technischen Hochschule Braunschweig. Fünfte Auflage. Mit 169 Abbildungen. XII, 563 Seiten. 1952. Ganzleinen DM 19.80

Zu beziehen durch

MINERVA, WISSENSCHAFTLICHE BUCHHANDLUNG GES. M. B. H., WIEN I

Verkaufslokal: Schottenbastei 2 / Tel. U 27-0-47 **Expedition:** Mölkerbastei 5 / Tel. U 26-5-60

Printed in Austria